



## 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

표면 피막조성 변화가 스피넬 구조의  
 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극성능에 미치는 영향

The effect of compositional changes in surface films on the  
positive electrode performances of spinel-structured lithium  
manganese oxide

2015년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 대 수

## 초 록

스피넬 구조를 이루고 있는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 리튬이온 이차전지의 대표적인 양극재이다. 일반적으로 널리 사용되는  $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 원재료 가격과 공정 비용이 저렴하고, 높은 출력 특성과 안전성 (safety) 및 안정성 (stability)의 장점을 지니고 있기 때문에 전기자동차 (electric vehicle, EV)용 양극 활물질로 각광받고 있다. 하지만  $55^\circ\text{C}$  이상의 고온 조건에서 급격한 용량 퇴화 현상을 보인다는 단점이 존재하기 때문에 물질 상용화를 위해서는 이 문제점에 대한 해결이 필요하다. 문제 해결을 위해서는 고온에서 수명 저하가 발생하는 원인에 대한 근본적인 이해가 필요하다. 그러나 현재까지 고온에서 발생하는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 특징적인 퇴화 거동과 구조적인 변화에 대해서는 많은 연구가 이루어져있지만, 그러한 특징적인 변화가 발생하게 된 원인 및 퇴화 메커니즘에 대한 보고는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 표면 피막 (surface film)에 대한 분석을 바탕으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질의 고온 퇴화 거동을 이해할 수 있는 새로운 관점을 제시하였다. 고온에서 발생하는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 특징적인 거동을 크게 다음과 같은 세 가지 현상으로 대표하였다; 1) 고온 사이클 혹은 보관 시 발생하는 전극의 저항 증가, 2) 알루미늄 이온을 도핑 했을 때 나타나는 고온 특성 향상, 3) 충전 심도 (state-of-charge, SOC)에 따른 고온 보관 특성의 차이. 이를 피막의 특성 변화를 바탕으로 해석하기 위해 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy), Raman spectroscopy, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 등의 분석 기기들을 이용하여 고온 보관 전후에 발생하는 표면 피막의 형태 및 화

학적 조성을 비교하였다. 그 결과, 각각의 현상들을 1)망간 이온의 재전착 (re-deposition)에 따른 피막 저항 증가와 그로 인한 분극 (polarization) 현상, 2)알루미늄 이온의 재전착 현상과 알루미늄 화합물의 HF scavenging 효과, 3)충전 심도에 따른 피막 조성 변화와 피막 조성이 고온 보관 성능에 미치는 영향으로 설명하였다. 이때 피막을 이루는 구성 성분 중에서 특히 망간 플로라이드 화합물, 알루미늄 산화물 그리고 리튬 플로라이드 화합물이 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 중점적으로 확인하였다.

이러한 결과를 바탕으로 표면 피막 특성에 따라  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극재의 고온 성능에 큰 차이가 발생할 수 있음을 제시하였다. 또한 제올라이트와 같은 알루미늄 산화물 첨가제를 사용하거나 표면 피막 생성제를 이용하여 표면 피막의 조성을 인위적으로 변화시켜줄 경우,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능이 개선되는 결과를 얻을 수 있었다.

---

**주요어 :** 리튬 이온 이차전지,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 고온 퇴화, 재전착, 표면 피막, XPS, Al 이온 도핑, 충전 심도

**학번 :** 2009-20979

# List of Figure

Figure 1. The image of 2032- type coin cell. ....	12
Figure 2. Schematic diagram of storage sample for high temperature storage test.....	16
Figure 3. <i>in-situ</i> XRD patterns obtain from $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrode in $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ half-cell during the initial charge/discharge cycle.....	20
Figure 4. Mn K-edge XANES spectra of $\text{MnO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ and fully charged (de-lithiated) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrode. ....	21
Figure 5. <i>ex-situ</i> Raman spectra for the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ samples of different state-of-charge (SOC). ....	25
Figure 6. The specific charge (de-lithiation) capacity delivered by $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ half-cell at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) and elevated temperature ( $60^\circ\text{C}$ ). Current density = $50 \text{ mA g}^{-1}$ .....	34
Figure 7. The room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) charge (de-lithiation) capacity delivered by the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes stored at $60^\circ\text{C}$ in electrolyte without Li foil. The storage time is indicated in the inset. Current density = $50 \text{ mA g}^{-1}$ .....	35
Figure 8. The room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) galvanostatic charge/discharge voltage profiles of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ half-cells after storage at $60^\circ\text{C}$ for different period of time. Note an abrupt increase in electrode polarization after 14 days of storage without Li foil. Current density = $50 \text{ mA g}^{-1}$ .....	36

Figure 9. The rate-dependent room temperature (25 °C) de-lithiation capacity delivered by the most seriously degraded $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrode (the one stored for 14 days without Li foil). The current density is indicated in the inset. ....	37
Figure 10. The XRD data obtained from the stored $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes. The storage time is indicated in the inset.....	40
Figure 11. The XANES data obtained from the stored $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes. The storage time is indicated in the inset.....	41
Figure 12. FE-SEM images of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrode surfaces after storage (a); for 2 days without Li, (b); for 11 days without Li, and (c); for 14 days without Li. ....	46
Figure 13. Nyquist plot obtained from $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes stored at 60 °C in electrolyte without Li foil. The storage time is indicated in the inset. Impedance is measured at 4.3V (versus $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). ....	47
Figure 14. FE-SEM images of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrode surfaces after storage for 14 days (a); with Li foil, (b); without Li. ....	48
Figure 15. The room temperature (25 °C) charge (de-lithiation) capacity delivered by the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes stored at 60 °C in electrolyte without Li foil. The storage time is indicated in the inset. Current density = 50 $\text{mA g}^{-1}$ . ....	49
Figure 16. Schematic description for the mechanisms of surface film formation during high temperature storage: (a) stored with Li foil, (b) stored without Li foil.....	50
Figure 17. Raman spectra of fully charged $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrode and $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes stored at 60 °C in electrolyte with/without Li foil. The storage condition is indicated in	

the inset. ....	57
Figure 18. Raman spectra of $\text{MnO}_2$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}_3\text{O}_4$ powder .....	58
Figure 19. The depth-profiling $\text{O}_{1s}$ XPS data obtained from the stored LMO electrodes. The spectra for two references are shown at the top. The etching time is shown in the inset. ....	59
Figure 20. The depth-profiling $\text{Mn}_{2p}$ XPS data obtained from the stored LMO electrodes. The spectra for three references are shown at the top. The etching time is shown in the inset. The magnified spectrum for 0 s is given in the inset.....	60
Figure 21. The $\text{Mn}_{2p}$ XPS data obtained from the stored LMO electrodes. The storage condition is indicated in the inset. The etching time is 0 sec. ....	61
Figure 22. Schematic description for the mechanism of re-deposition of manganese species on spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ particle. ....	63
Figure 23. The discharge (lithiation) capacity retention delivered by Li/un-doped LMO and Li/Al-doped LMO cell at an high temperature ( $60^\circ\text{C}$ ). ....	74
Figure 24. The room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from two Li/LMO cells: (a) before storage and (b) after storage for 14 days at $60^\circ\text{C}$ . Current density = $20 \text{ mA g}^{-1}$ . Voltage cutoff = $3.0 \sim 4.3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ ..	75
Figure 25. The differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots derived from the discharge voltage profiles in Fig. 24: (a) before storage and (b) after storage for 14 days at $60^\circ\text{C}$ . The impedance data obtained from two LMO electrodes after the storage are provided in the inset. ....	76

Figure 26. Schematic description for the failure mechanism of un-doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ and Al-doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ particle. ....	77
Figure 27. (a) The room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) galvanostatic charge/discharge voltage profiles of the $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells after storage for 14 days at elevated temperature ( $60^\circ\text{C}$ ). Current density = $2 \text{ mA g}^{-1}$ . Voltage cutoff = $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ (vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). (b) The differential capacity plots derived from galvanostatic charge/discharge voltage profiles shown in Fig. 27(a). ....	78
Figure 28. The depth-profiling Mn 3s and Al 2p XPS data obtained from the Al-doped LMO electrode after the storage. The etching time is shown in the inset. ....	83
Figure 29. The Al 2p XPS spectra obtained from the Al-doped LMO electrode before and after the storage. Etching time = 0 s. ....	84
Figure 30. The depth-profiling Mn 3s and Al 2p XPS data obtained from the un-doped LMO electrode after the storage. The etching time is shown in the inset. ....	85
Figure 31. The C 1s, F 1s, O 1s, and Al 2p XPS spectra obtained from the un-doped and Al-doped LMO electrodes after the storage. Etching time = 0 s. ....	86
Figure 32. Schematic description for the mechanism of re-deposition of aluminum species after dissolution to improve high temperature performances of spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . ....	89
Figure 33. FE-SEM images of the (a) bare $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ powder and (b) zeolite attached $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ powder. ....	92
Figure 34. The discharge (lithiation) capacity retention delivered by bare LMO/Li and	



zeolite attached LMO/Li cell at an high temperature (60 °C). .....	93
Figure 35. The room temperature (25 °C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from 3 <sup>rd</sup> cycle in formation step. Current density = 2 mA g <sup>-1</sup> . Voltage cutoff = 3.0 ~ 4.3 V (vs. Li/Li <sup>+</sup> ). .....	96
Figure 36. The room temperature (25 °C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from four Li/LMO cells after storage for 14 days at 60 °C: (a) SOC 0, (b) SOC 30, (c) SOC 70 and (d) SOC 100 sample. Current density = 20 mA g <sup>-1</sup> . Voltage cutoff = 3.0 ~ 4.3 V (vs. Li/Li <sup>+</sup> ). .....	100
Figure 37. The room temperature (25 °C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from four Li/LMO cells after storage for 600 hours at 60 °C. Current density = 2 mA g <sup>-1</sup> . Voltage cutoff = 3.0 ~ 4.3 V (vs. Li/Li <sup>+</sup> ). The SOC of each LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> electrodes are shown in the inset. ....	101
Figure 38. The XRD data obtained from the LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> electrodes after storage for 14 days at 60 °C. The SOC of each LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> electrodes are shown in the inset.....	102
Figure 39. FE-SEM images of the LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> electrode surfaces after storage for 14 days at 60 °C: (a) SOC 0, (b) SOC 30, (c) SOC 70 and (d) SOC 100 sample.....	107
Figure 40. Atomic concentration of C, O, F and Mn in surface films, which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> electrodes at formation step. The SOC of each LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> electrodes are shown in the inset.....	108
Figure 41. Atomic concentration of organic and inorganic components in surface films,	

which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes at formation step. ....	109
Figure 42. The C 1s, O 1s and F 1s XPS spectra obtained from the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes at formation step. Etching time = 0 s. The SOC of each $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes are shown in the inset. ....	110
Figure 43. Atomic concentration of C, O, F and Mn in surface films, which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes after storage for 14 days at $60^\circ\text{C}$ . The SOC of each $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes are shown in the inset. ....	112
Figure 44. Atomic concentration of organic and inorganic components in surface films, which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes after storage for 14 days at $60^\circ\text{C}$ . ....	113
Figure 45. The C 1s, O 1s and F 1s XPS spectra obtained from the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes after storage for 14 days at $60^\circ\text{C}$ . Etching time = 0 s. The SOC of each $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes are shown in the inset. ....	114
Figure 46. Schematic description for the compositional changes in surface film on spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with different state-of-charge. ....	117
Figure 47. Skeletal formula of $\text{N}_{112,102}$ -TFSI and vinylene carbonate. ....	121
Figure 48. Atomic percent of C, O, F and Mn in surface films, which are derived from the XPS spectra, obtained from the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes of bare and additive samples at formation step. ....	122

Figure 49. The O 1s and F 1s XPS spectra obtained from the $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ electrodes of bare and additive samples at formation step. Etching time = 0 s. ....	123
Figure 50. (a) The discharge (lithiation) capacity retention and (b) Coulombic efficiency delivered by bare and additive samples at an high temperature ( $60^\circ\text{C}$ ). ....	124

# Contents

초 록.....	i
List of Figure .....	iii
1. 서론.....	1
2. 분석 방법.....	10
2. 1. 전기화학 특성 분석.....	10
2. 1. 1. 전극 및 전지 제작.....	10
2. 1. 2. 고온 사이클 실험.....	13
2. 1. 3. 고온 보관 실험.....	14
2. 2. 물질 퇴화 분석.....	17
2. 2. 1. 내부 구조 변화 분석.....	17
2. 2. 2. 표면 미세 구조 변화 분석.....	22
2. 2. 3. 표면 피막 변화 분석.....	26
3. 결과 및 고찰.....	29
3. 1. Mn 화합물의 재전착 현상이 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향.....	29
3. 1. 1. 실험 방법.....	29
3. 1. 2. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온에서의 전기화학적 성능 .....	30

3. 1. 3. 고온 보관에 따른 물질 구조 변화.....	38
3. 1. 4. 고온 보관에 따른 표면 피막 변화.....	42
3. 1. 5. Mn 화합물 재전착으로 인한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 퇴화 거동 .....	62
3. 2. Al 도핑으로 인한 피막 조성 변화가 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향.....	64
3. 2. 1. Al 도핑의 이점 .....	64
3. 2. 2. 실험 방법.....	67
3. 2. 3. Al 이온이 도핑 된 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온에서의 전기화학적 성능 .....	68
3. 2. 4. Al 도핑으로 인한 피막 조성 변화 .....	79
3. 2. 5. Al 화합물 재전착 현상이 고온 전기화학적 성능에 미치는 영향.....	87
3. 2. 6. 제올라이트를 이용한 고온 성능 개선.....	90
3. 3. 충전 심도에 따른 표면 피막 조성 변화가 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향.....	94
3. 3. 1. 실험 방법.....	94
3. 3. 2. 충전 심도에 따른 고온 보관 성능.....	97
3. 3. 3. 충전 심도에 따른 피막 조성 변화.....	103
3. 3. 4. 피막 조성이 고온 보관 성능에 미치는 영향.....	115

3. 3. 5. 피막 형성제 첨가를 통한 고온 성능 개선 .....	118
<b>4. 결론.....</b>	<b>125</b>
 참고문헌.....	 128
<b>Abstract.....</b>	<b>137</b>

# 1. 서론

최근 들어 범지구적으로 발생하는 다양한 환경 문제와 그에 대한 해결책 마련이 국제 사회의 최대 관심사가 되고 있다.[1-5] 특히, 대기중의 이산화탄소 ( $\text{CO}_2$ ) 농도 증가와 이로 인해 유발되는 지구 온난화 현상이 가장 심각한 문제로 주목 받고 있다. 이 문제를 해결하기 위해 이산화탄소 배출을 억제하는 다양한 국제적인 협약이 진행되었으며, 대표적으로 기존의 내연자동차에서 발생하는 이산화탄소의 배출량을 제한하는 규제들을 들 수 있다. 이러한 국제적인 추세에 호응하여 많은 국가들이 내연자동차의 연비 제한선을 크게 상향시키거나 이산화탄소 배출량 허용 기준을 강화하는 법안을 제정하고 있으며, 더 나아가 이산화탄소를 거의 배출하지 않는 친환경 자동차의 개발을 장려하고 있다. EU는 화석연료 자동차의 주행거리당 이산화탄소 배출량을 2015년까지 125 g/km, 2020년까지 95 g/km, 2025년까지 70 g/km로 감축하는 법안을 제정 중에 있으며, 미국 역시 2016년까지 평균연비를 15.1 km/L로 강화시킨다.[6]

현재 가장 주목 받는 친환경 자동차로는 배터리를 동력원으로 주행하는 전기자동차를 들 수 있다. 실제로 많은 국가들이 친환경 전기자동차에 대한 정책적 지원을 크게 늘려나가고 있는데, 미국은 2015년까지 연방 정부의 대체 차량 전부를 전기자동차로 전환할 계획을 세우고 있으며, 중국은 2020년까지 5백만 대의 전기자동차를 보급하기 위해 약 17조원의 국고를 지원할 예정이다.[6] 이처럼 전기자동차는 국가차원의 차세대 산업 중추가 될 가능성을 충분히 지니고 있으며, 현재 그 패러다임의 전환이 빠르게 이루어지고

있다.

전기자동차는 보유한 내연기관과 배터리 중에서 어떤 것을 주요 동력원으로 설정하는가에 따라 크게 세 가지 종류로 분류할 수 있다. 내연기관을 주 동력원으로 사용하고 배터리를 동력 보조로 사용하는 것을 HEV (Hybrid Electric Vehicle), 내연기관과 배터리를 모두 주 동력원으로 사용할 수 있는 것이 PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle), 배터리를 유일한 주 동력원으로 사용하는 경우를 EV (Electric Vehicle)라 부른다.[7] 엄밀한 의미에서 친환경 자동차라 부를 수 있는 것은 내연기관을 사용하지 않는 EV이며, 최종적인 전기자동차 개발의 목표도 여기에 있다고 볼 수 있다. 이때 EV의 생산 원가의 가장 큰 비중을 차지하며 자동차의 주행 거리 및 출력 특성, 가격을 결정 짓는 가장 중요한 부품은 동력원인 배터리이다.[6] 현재 전기자동차 용으로 가장 많이 사용되고 있는 배터리는 리튬 이온 이차전지이다. 리튬 이온 이차전지는 구동 전압이 매우 높기 때문에 자동차의 출력 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 상대적으로 작은 부피와 가벼운 무게는 배터리의 에너지 밀도를 향상시켜 높은 주행 거리를 보장해주기 때문에 다른 배터리 후보들에 비해 큰 장점을 가진다. 실제로 이러한 장점들을 바탕으로 리튬 이온 이차전지는 EV뿐만 아니라 다양한 전자 기기의 주 에너지원으로 널리 사용되고 있으며, 에너지 저장 시스템 (Energy Storage System, ESS) 등으로 점차 그 응용 범위가 확대되고 있다.

그러나 리튬 이온 이차전지를 EV의 동력원으로 사용할 경우에는 다른 기기의 에너지원으로 이용했을 때보다 더욱 많은 특성이 요구된다. 특히 가격적인 측면과 안정성 및 안전성과 관련된 특성이 매우 중요하다. 이 중에서



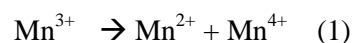
리튬 이온 이차전지의 높은 가격은 EV 상용화의 큰 장벽이 되고 있는데, 전지 제작 비용의 가장 큰 비율 (약 50%)을 차지하는 것이 양극재 가격이다.[8] 따라서 양극재의 가격을 낮출 수 있다면 리튬 이온 이차전지의 가격적인 문제를 해결할 수 있다.

현재 가장 일반적으로 사용되는 양극 활물질은 층상 구조 산화물인  $\text{LiCoO}_2$  (lithium cobalt oxide, LCO)이다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 용량, 출력, 전위, 수명, 밀도, 압착특성 등 모든 면에서 우수한 특성을 가지며 제조 방법도 용이하기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 EV용으로 제작되는 중대형 배터리에 적용하기에는 높은 가격 (25 \$/kg)과 Co 이온의 독성으로 인한 안전성 문제가 걸림돌이 된다.[9] 그 대안으로 부각 된 양극 활물질이 스핀넬 구조를 가지는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (lithium manganese oxide, LMO)이다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 이론 용량은  $148 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 다른 층상 구조 산화물 양극재 ( $\text{LiCoO}_2$  :  $274 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  :  $285 \text{ mAh g}^{-1}$ )의 이론 용량에 비해 약간 작은 편이지만, 가역적으로 사용할 수 있는 가용 용량을 비교해보면  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  :  $120 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $\text{LiCoO}_2$  :  $145 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  :  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 차이가 크지 않다. 반면에 Mn 이온의 가격은 Co 이온의 1/50 정도로 저렴하고, 제조 공정이 단순하기 때문에 가격적인 측면에서 매우 큰 이점을 가진다.[9] 또한 층상 구조의 양극재가 2차원적인 리튬 이온 이동 경로를 가지는데 비해 스핀넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 3차원의 리튬 이온 이동이 가능하기 때문에 출력 특성 역시 매우 우수하다. 그리고 매우 안정한 스핀넬 구조를 이루고 있기 때문에 전지의 안정성을 크게 향상 시킬 수 있고, 독성이 거의 없는 Mn 이온으로 인해 안전성 역시 매우 우수하다. 즉, 스핀넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 EV용 양

극 소재가 갖춰야 할 중요 조건인 낮은 가격, 안정성, 안정성 특성이 모두 우수하기 때문에 가장 주목 받는 차세대 전기자동차용 양극 활물질 후보이다.

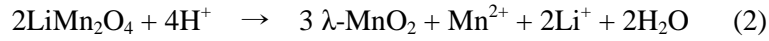
그러나  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에는 치명적인 단점이 존재하기 때문에 현재까지 상용화되지 못하고 있다. 그것은  $55^\circ\text{C}$  이상의 고온 조건에서 급격한 용량 퇴화 현상이 발생한다는 것이다. 특히 흑연계 음극을 사용한 완전지 (full-cell)의 경우에 Li 금속을 음극으로 사용한 반쪽전지 (half-cell)보다 더 심각한 수명 문제를 일으킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 우선 현상에 대한 확실한 이해가 우선되어야 한다. 따라서 많은 연구 그룹에서 고온 수명 문제의 원인을 규명하기 위한 시도가 이루어졌는데, 현재까지 가장 일반적으로 받아들여지는 흑연계 음극과  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극을 조합한 완전지의 수명 퇴화 원인은 다음과 같다.

화학량론적 (stoichiometric)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 구성하는 Mn 이온은 50%의 3가 이온과 50%의 4가 이온으로 이루어져있다. 이때 다음과 같은 disproportion 반응(1)을 통해 3가의 Mn 이온은 2가의 이온과 4가의 이온으로 분리가 된다.



이때 생성되는 2가의 Mn 이온은 전지에 사용되는 유기계 전해액에 잘 녹는 특성을 가진다. 그 결과, 활물질인 Mn 이온이 전해질 속으로 용출되는 Mn 이온 용출 (Mn ion dissolution) 현상이 발생하게 된다.[10-16] 특히 고온, 고전압 조건에서는 전해질 속의  $\text{LiPF}_6$  염의 분해 반응에 의해 다량의 불산 (HF)이 생성되게 된다. 전해질의 HF 농도가 증가할수록 다음과 같은 반응(2)

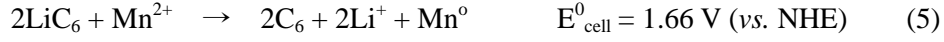
이 촉진되기 때문에 고온에서는 Mn 이온 용출량이 급증하게 된다.[17-20]



고온에서 Mn 이온의 용출이 심각해질 경우 가장 먼저 활물질의 손실로 인한 전지 수명 저하가 발생할 수 있다. 하지만 이런 활물질 손실로 인해 발생하는 전지 용량의 절대 감소량은 고온에서 발생하는 전체 용량 퇴화의 일부분에 불과하다는 것이 많은 연구 그룹에 의해 확인되었다.[21-24] 오히려 Mn 이온 용출과 더불어 발생하는 양극 혹은 음극의 퇴화가 전지 수명 저하에 더 큰 영향을 줄 수 있다는 것이 보고되었고 이에 대한 연구가 더욱 활발히 이루어지고 있다.

이 중에서 Mn 이온 용출로 인해 발생하는 음극의 추가적인 퇴화 거동에 대해서는 많은 연구가 이루어져있다. 가장 근본적인 문제는 용출된 Mn 이온이 음극에 전착되기 때문에 일어나는 자가 방전 (self-discharge) 현상이다. 일반적으로 사용되는 흑연계 그래파이트 (graphite) 음극의 Li 이온 삽입-탈리 반응(3)의 표준 전극 전위 (standard electrode potential,  $E^0$ )는 표준 수소 전극 (normal hydrogen electrode, NHE) 대비 -2.84 V이다. 반면에 2가의 Mn 이온이 금속으로 환원되는 반응(4)의 표준 전극 전위는 NHE 대비 -1.18 V이다. 이 두 반응이 음극 표면에서 닫힌 고리 (closed loop)를 형성할 경우, 전체 반응식(5)은 다음과 같다.[25]





이 전체 반응의 깁스 자유 에너지 변화(6)를 셀 표준 전극 전위로부터 계산할 수 있다.

$$\Delta G^0 = -nF E_{\text{cell}}^0 \quad (6)$$

여기서  $n$ 은 반응에 참여하는 전자 수,  $F$ 는 패러데이 상수 (Faraday constant)로 전자 1몰의 전하량 ( $9.6485 \times 10^4 \text{ C/equiv.}$ )을 의미한다.[25] 전체 반응(5)의 셀 표준 전극 전위가 0보다 큰 값을 가지기 때문에 깁스 자유 에너지 변화는 음의 값 ( $\Delta G^0 < 0$ )을 가지며, 따라서 위 반응은 자발적 (spontaneous)으로 일어난다 (galvanic cell). 즉, 용출 된 2가의  $\text{Mn}$  이온은 자발적으로 음극 표면에 금속 형태로 환원되면서 graphite 층간에 삽입 되어 있는  $\text{Li}$  이온을 탈리 시킨다. 이것은 충전 된 완전지의 자가 방전을 의미하며, 고온에서 완전지를 보관 했을 때 용량이 감소하는 1차적인 원인으로 들 수 있다.[26, 27]

한편, 자가 방전 반응이 진행됨에 따라 graphite 음극 표면에 전착되는  $\text{Mn}$  금속은 고온 수명 문제의 2차적인 원인을 제공한다. 일반적인 리튬 이온 이차전지에 사용되는 유기계 전해액은 graphite 음극의 작동 전위보다 높은 전압 영역에서 환원 분해된다. 하지만 첫 번째 충전 과정에서 발생하는 전해질 분해 산물이 음극 표면에 SEI (solid electrolyte interphase)를 생성시킨다. 이 SEI는 표면으로의 전자 전달을 차단하지만  $\text{Li}$  이온의 이동은 가능하게 하기

때문에 충방전 시 진행되는 Li 이온의 삽입-탈리를 방해하지 않으면서 추가적인 전해질 분해만을 막아준다. 하지만 고온에서 용출된 Mn 이온이 음극 표면에 전착되면서 SEI를 파괴시키기 때문에 추가적인 전해질 분해를 유발하게 된다.[26-29] 이에 따라 지속적인 저항 증가와 더불어 완전지의 용량 퇴화가 가속화 된다.

완전지에서 graphite 음극의 고온 퇴화 거동이 잘 규명되어있는데 비해서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 퇴화 현상과 그 원인에 대한 연구는 상대적으로 부족한 실정이다. 그 이유는 양극의 퇴화 현상은 어느 하나의 원인에 의해서가 아닌 여러 요인이 복합적으로 작용해서 발생하기 때문에 여러 분야에 대한 분석 및 이해가 필요하기 때문이다. 현재까지 고온에서 발생하는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 구조적인 문제를 규명한 연구는 상당 부분 이루어져있다. 그 결과 Mn 이온 용출 혹은 표면에서의 전해질 분해로 인해 국소적으로 생성되는 비가역적인 상 변이 (irreversible phase transition)는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 가장 큰 퇴화 원인 중 하나로 받아들여진다. 이러한 불안정한 상의 생성은 XRD (X-ray diffraction), XAS (X-ray absorption spectroscopy) 등의 구조 분석 기기를 이용하여 확인할 수 있으며, 그 상은 크게 protonated  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ , cation deficient spinel, oxygen deficient spinel 등으로 대표 된다.[24, 30, 31] 이러한 상의 생성은 전체 구조의 비가역성을 증가시킬 뿐만 아니라 충방전에 따른 Li 이온의 삽입-탈리를 방해하기 때문에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 수명 특성을 크게 저하시킨다.

그러나 이런 구조적인 분석만으로는 고온에서 발생하는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 특징적인 현상들을 모두 설명하는데 한계가 있다. 따라서 현재는 분석 범위를 넓혀 양극 표면 쪽에서 퇴화 원인을 찾으려는 연구가 증가하는 추세이다.

하지만 음극의 SEI에 대한 연구가 상당히 체계적으로 이루어져있는데 비해 양극 표면에 생성되는 피막에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 양극 피막에 대한 연구가 어려운 이유는 고전압 조건에서 전해질이 분해될 경우  $\text{CO}_2$ 와 같은 기체 부산물이 우선적으로 생성되기 때문에 음극에 비해 표면에 덮이는 피막의 양이 상대적으로 적기 때문이다. 또한 표면 피막을 구성하는 성분 중에서 전해액에 잘 녹는 특성을 가지는 성분이 많기 때문에 양극 표면에 생성되는 피막은 매우 얇고 불균일하게 표면을 덮어주는 특성을 가지게 된다.[32] 이러한 요소들 때문에 양극 피막을 분석하기 위해서는 매우 정밀한 표면 분석 장비가 필요하고, 그 결과 연구 방법 역시 매우 제한적일 수 밖에 없다. 하지만 표면 피막의 화학적, 물리적 특성이 고온에서의 양극 성능에 미치는 영향이 매우 크다는 보고가 등장하고 있으며, 이에 따라 양극 피막의 중요성이 점차 부각되고 있다.[33-35]

본 연구에서는 다양한 표면 분석 기기를 활용하여 상온 및 고온에서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 표면에 생성되는 피막의 특성을 확인하였다. 표면 피막의 미세한 화학적 조성 변화를 확인하기 위해 XPS와 Raman spectroscopy를 주로 이용하였으며, FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy)을 활용하여 피막의 형태에 대한 정보를 얻었다. 이를 통해 고온 사이클 혹은 보관 중에 발생하는 피막의 특성 변화를 확인하였고, 이러한 특성 차이가 전기화학적 성능에 미치는 영향을 규명하였다. 최종적으로 표면 피막의 특성 분석을 통해 기존의 구조적 문제만으로는 설명하기 힘들었던  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 특징적인 고온 거동들을 규명하기 위한 실마리를 제공하고자 한다.

본 논문에서 발생 메커니즘을 규명한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 특징적인 고온 거

동은 다음과 같은 세 가지이다. 첫째, 고온 사이클 및 보관 시 발생하는 전지 저항의 급격한 증가이다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극이 고온의 전해질에 접촉하고 있는 시간이 길어질 경우 전극의 저항이 급격하게 증가하는 현상이 보고되고 있다.[21, 36, 37] 이러한 저항 증가는 전지의 polarization (분극) 현상을 유발하므로 심각한 수명 저하를 불러 일으키게 된다. 하지만 어떠한 요인이 전극 저항을 증가시키는지에 대한 연구는 상대적으로 부족하다. 둘째, Al 이온을  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극에 일부 도핑 했을 때, 상온 및 고온 수명 특성이 크게 향상되는 현상이다. 많은 연구 그룹에서 Mn 이온이 존재하는 16d site에 Al과 같은 양이온을 도핑 할 경우,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 수명 특성이 전반적으로 향상된다는 결과를 보고하고 있다.[14, 38-41] 성능 개선의 원인에 대해서는 다양한 연구가 이루어져 있지만 대부분의 보고가 Al 이온에 의한 스핀넬 구조의 안정화 측면에 편중되어 있다.[38, 41-43] 하지만 이러한 구조적인 안정화 효과만으로는 고온 성능 향상을 설명하는데 한계가 있다. 따라서 도핑 된 Al 이온이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극에 미치는 추가적인 효과를 확인할 필요가 있다. 셋째,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충전심도 (state-of-charge, SOC)에 따라서 고온 보관 성능에 큰 차이가 발생하는 현상이다. 전지가 완전히 방전된 상태 (SOC 0)인가 충전된 상태 (SOC 100)인가에 따라 고온 보관 성능이 완전히 달라지는 현상이 보고되고 있다. 하지만 이러한 고온 거동 역시 현상만이 보고 되어 있고, 발생 원인에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 따라서 표면 피막의 특성 분석을 통해 이러한 특징적인 고온 거동들의 발생 메커니즘을 알아보았다.

## 2. 분석 방법

### 2. 1. 전기화학 특성 분석

#### 2. 1. 1. 전극 및 전지 제작

본 연구에서 사용한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극은 다음과 같은 제작 과정을 거쳐 만들어졌다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  분말을 활물질 (active material)로 사용하였고, Super P를 전극의 전도성을 향상시켜주기 위한 탄소계 도전재 (conducting agent), PVdF (polyvinylidene fluoride)를 전극 물질들의 접착력을 올려주기 위한 바인더 (binder)로 활용하였다. 활물질, 도전재, 바인더를 90: 5: 5의 질량비로 혼합한 뒤, NMP (*N*-methyl pyrrolidone)에 골고루 분산 시켜 혼합 슬러리 (slurry)를 제조하였다. 이 슬러리를 Al 집전체 (current collector)위에 균일하게 도포시킨 후,  $120^\circ\text{C}$ 로 유지되는 진공 오븐에서 12시간 이상 건조시켜 수분을 제거한 양극 극판을 제작하였다. 집전체의 단위 면적당 도포 된 활물질의 양을  $8\sim 9\text{ mg/cm}^2$ 으로 균일하게 조정하여 전극 질량에 따라 발생할 수 있는 변수를 통제하였다. 또한 전극 물질과 집전체의 접착성을 향상시키기 위해 전극 극판은 롤 압착기 (roll-press)를 이용하여 원래 두께의 80%가 될 때까지 압착시켰다.

전기화학 특성 분석을 위해 Fig 1과 같은 형태의 2032-type의 코인 전지 (coin cell)를 사용했다. 코인 전지는 cell body 안쪽에 작동 전극 (working electrode)과 분리막 (separator), 상대 전극 (counter electrode)을 순서대로 적층



한 뒤, 전해액을 첨가해준 후 조립하였다. 이때 원형 gasket을 함께 조립하여 두 극의 단락 및 공기와의 노출을 막아주었다. 반쪽 전지 (half-cell)를 구성하는 작동 전극은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극이며, 상대 전극 겸 기준 전극은 Li foil 음극이다. 분리막은 다공성의 PP (polypropylene)와 PE (polyethylene) 고분자를 교대로 적층한 PP/PE/PP film을 사용했다. 사용한 전해질은 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  염이 녹아있는 EC : EMC = 3 : 7 (vol. ratio) 용액이다. 전지 제작의 모든 과정은 Ar-filled glove box에서 진행되어 전지 구성 요소가 수분과 공기에 접촉되는 것을 막아주었다. 모든 전지는 조립 후, 25°C로 유지되는 항온조에서 24시간의 wetting 과정을 거쳐 전극과 분리막이 전해질에 충분히 함침되도록 했다.



**Figure 1.** The image of 2032- type coin cell.

## 2. 1. 2. 고온 사이클 실험

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전지의 고온 사이클 특성을 확인하기 위해서 WonATech battery cycler (WBCS3000)를 이용해서 충방전을 진행했다. 모든 전지의 충방전은  $60^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조에서 진행되었다. 충전의 경우 동일 전류를 지속적으로 인가하는 정전류 (constant current, CC) 충전 방법을 전지 전압이 4.3 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ , 이후 기준 전극을 기록하지 않은 경우 이와 동일)에 도달할 때까지 진행시켰고, 전지 전압이 4.3 V에 다다르면 4.3 V의 정전압을 지속적으로 인가하는 정전압 (constant voltage, CV) 충전이 추가적으로 이루어졌다. 정전압 충전 방법은 전지에 흐르는 전류 밀도가 정전류 충전 시 인가한 전류 밀도의 1/5 수준으로 떨어질 때까지 지속되었다. 전지의 방전은 정전류 방전 방법만을 사용하였고, 정전류 충전과 동일한 전류 밀도를 반대로 인가하여 전지 전압이 3.0 V로 내려갈 때까지 진행하였다.

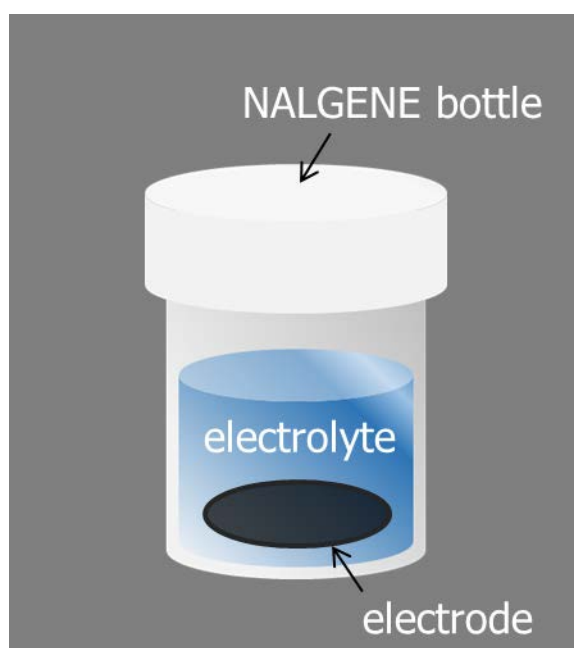
고온 사이클 실험을 시작하기 전에 모든 전지에 대해 상온 ( $25^\circ\text{C}$ ) 조건에서 미리 3회의 충방전을 진행하였다. 이 pre-cycling 단계는 formation step으로 불리며 전극에 기본적인 피막을 형성시켜 전지가 정상적으로 구동할 수 있는 상태로 만들어주는 과정이다. 상온에서 formation step이 완료된 후, 전지를 전류를 인가하지 않는 상태로  $60^\circ\text{C}$  항온조에 1시간동안 배치시켜 전지 구성 요소가  $60^\circ\text{C}$ 에 다다르도록 했다.

### 2. 1. 3. 고온 보관 실험

고온 보관 실험은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전지의 고온 저장 수명 (calendar life)을 확인하기 위해서 진행되었다. 전지의 수명 특성은 크게 사이클 수명 (cycle life)과 저장 수명 (calendar life)으로 분리할 수 있는데, 사이클 수명이 충방전을 진행함에 따라 발생하는 전지의 가역용량 변화를 나타내는 것이라면 저장 수명은 특정 조건에서 전지를 방치했을 경우에 발생하는 용량의 감소 경향을 의미한다.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 저장 수명을 확인하기 위해 우선 상온 formation step을 진행하여 전지를 완충전 상태 (fully charged state)로 만들었다. 완충전 상태의 코인 전지를 Ar-filled glove box로 옮겨 공기와의 접촉을 막고, 단락이 나지 않게 분해하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극만을 회수했다. 이 회수된 양극을 일정량의 전해질 ( $1.0\text{ M LiPF}_6$  in EC : EMC = 3 : 7 (vol. %))과 함께 PP 소재의 NALGENE bottle (Thermo scientific)에 넣어 보관 실험용 sample을 제작하였다. 이때 보관 sample 내부에 수분과 공기가 들어가는 것을 방지하기 위해 NALGENE bottle의 접촉면을 테프론 테이프 (Teflon Tape)와 파라필름 (PARAFILM)을 사용하여 밀봉했다. 보관 sample의 전체적인 형태를 Fig 2에서 확인할 수 있다. 이 보관 sample을  $60^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조에 넣어 고온 보관 실험을 진행하였다. 보관 실험이 완료된 후, 보관 sample을 다시 Ar-filled glove box로 옮겨 퇴화가 진행된 양극만을 회수하였다. 이 양극을 새로운 Li foil과 조합하여 코인 전지를 제작했고, 상온에서 충방전을 진행하였다. 이때 재조립된 코인 전지가 발현하는 용량을 고온 보관 전의 가역 용량과 비교하여 고온 저장 수명을 확인했다.

이때 전지의 고온 사이클 수명과 고온 저장 수명은 각각의 고유한 특성이지만 양극 물질 퇴화 측면에서 비교하자면 많은 부분에 비슷한 경향을 보인다고 알려져 있다. 특히 양극 표면에 생성되는 피막의 경우 고온 사이클을 진행했을 때와 고온 보관을 진행했을 때 거의 동일한 특성을 보인다.[36, 44] 그러므로 고온에서의 양극 물질 퇴화를 분석하기 위해서는 사이클 실험과 보관 실험 중 어느 방법을 써도 무방하다. 하지만 양극 물질 퇴화에 대한 분석을 목적으로 한 경우, 고온 보관 실험에 더 많은 이점이 있다. 우선 고온 사이클 실험에서는 충분한 양극 퇴화가 발생하기까지 많은 시간이 필요하지만 고온 보관 실험 방법은 보관 조건을 조정하여 물질 퇴화를 가속화시킬 수 있다. 또한 고온 사이클을 진행한 후 양극 물질 분석을 위해서는 **Ar-filled glove box** 내부에서 코인 전지를 분해하여 퇴화된 양극을 분리하는 과정이 추가되어야 한다. 이 과정은 정밀한 전지 분해 기술이 요구될 뿐만 아니라 분해 중에 전극의 단락 혹은 양극 전극의 손상이 발생할 위험이 매우 크다. 반면에 고온 보관 방법을 통해 양극 퇴화를 진행시켰을 경우, 더욱 안전하게 손쉽게 퇴화된 양극을 획득하여 분석을 수행할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 고온에서 발생하는 양극의 물질 퇴화를 분석하기 위한 방법으로 고온 보관 실험을 주로 진행하였다.



**Figure 2.** Schematic diagram of storage sample for high temperature storage test.

## 2. 2. 물질 퇴화 분석

### 2. 2. 1. 내부 구조 변화 분석

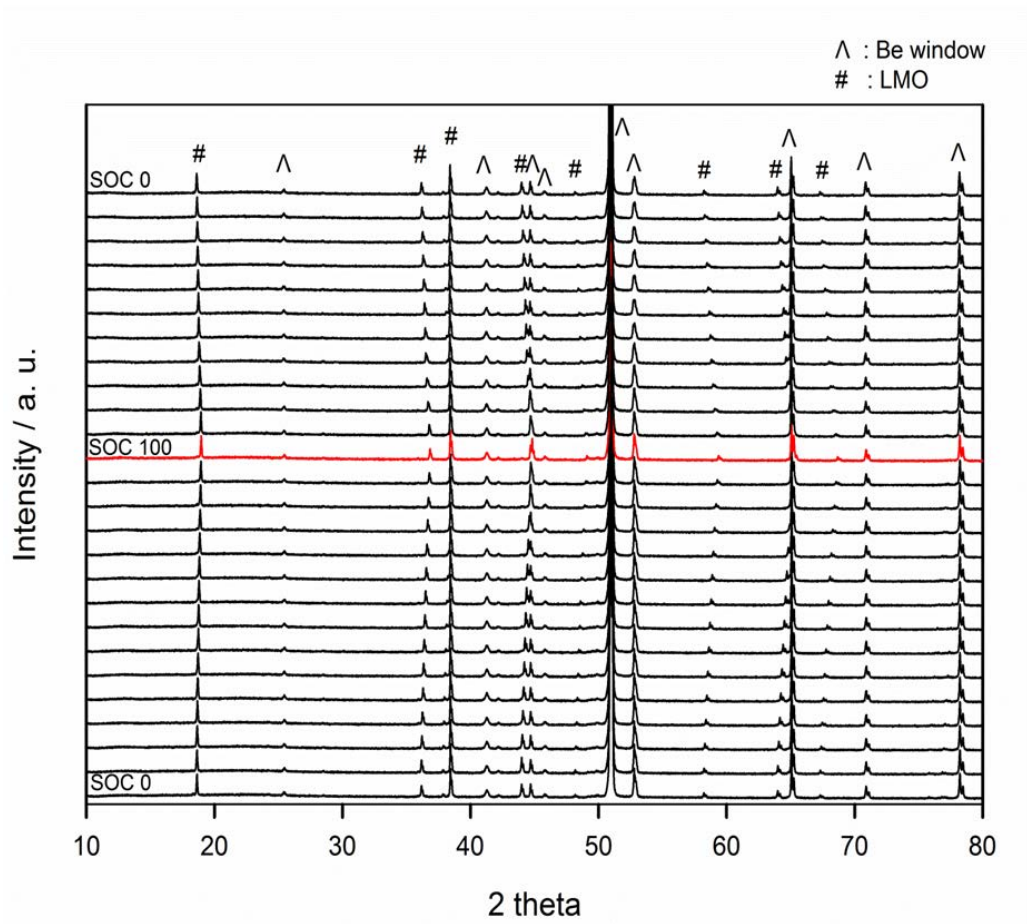
본 연구에서는 물질의 내부 구조 (bulk structure)를  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면으로부터  $1\ \mu\text{m}$  혹은 그 이상의 깊이를 가진 안쪽 영역으로 정의하였다. 이때 고온 보관에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 내부 구조 변화를 분석하기 위해서 XRD (X-ray diffraction)와 XAS (X-ray absorption spectroscopy)의 기기를 주로 활용하였다. XRD 측정에는 Cu-K $\alpha$  radiation source ( $1.5406\ \text{\AA}$ )를 사용하였으며 DMAX2500-PC (Rigaku Co.)를 통해 회절 패턴을 얻었다. 고온에서 발생하는 XRD 패턴의 변화를 확인하기 위해서는 우선 기준이 될 수 있는 XRD 분석 결과가 선행되어야 한다. 따라서 충방전을 했을 때 진행되는 Li 이온의 삽입/탈리와 그에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 XRD 패턴 변화를 상온 조건에서 확인했다. Fig 3은 상온 충방전에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 *in-situ* XRD data이다. 기본적으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 Fd3m의 space group을 가지는데 Li 이온이 8a site, Mn 이온이 16d site, O 이온이 32e site에 위치하며, 격자 상수 (lattice constant, a)는  $8.215\ \text{\AA}$ 이다.[45]  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질이 충전됨에 따라 8a site에 위치한 Li 이온의 탈리가 이루어지고, 격자 상수는 감소하게 된다.[45] Fig 3에서 2 theta 값이  $19^\circ$  영역에 존재하는 main peak은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 (1,1,1) phase를 나타내는데, *in-situ* 전지가 완전히 방전된 상태 (SOC 0)에서 완전히 충전된 상태 (SOC 100)로 갈수록 이 peak이 점차 고각 (high angle)으로 이동하는 경향을 보인다. 이는 Bragg's Law에 따라 격자 상수가 감소하고 있음을 의미한다. 즉, Fig 3의 *in-situ* XRD data는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 충전에 따른 변화를 잘 반영하고 있으며,

이 결과를 기준으로 비교하면 고온에서 보관한 전극의 SOC와 구조 변화 정도를 확인할 수 있다. 고온 보관을 진행한 전극의 XRD 패턴을 얻기 위해서 퇴화된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극을 Ar-filled glove box 안에서 회수했다. 이때 전극 표면에 결정화 되어 있을 수 있는  $\text{LiPF}_6$  염을 제거하기 위해 DMC 용매를 사용해서 전극을 세척하였다. 이후 전극을 Be window에 부착한 뒤, 캡톤 테이프 (KAPTON Tape)를 이용하여 이동 중에 발생할 수도 있는 공기와의 접촉을 막아주었다.

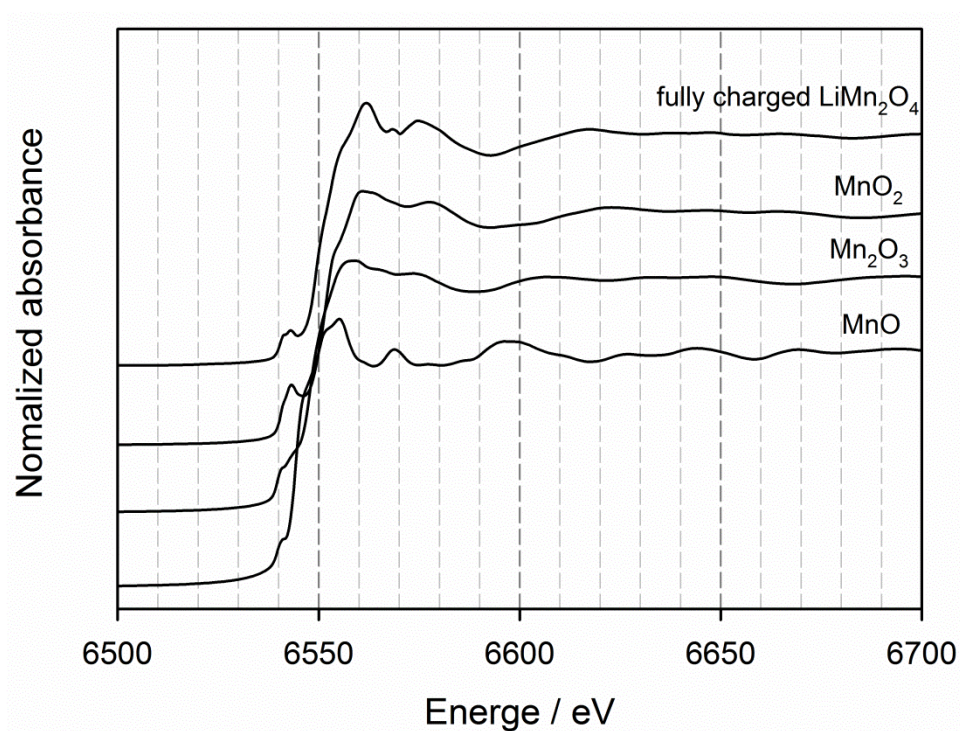
XAS 분석 역시 XRD와 비슷한 방향으로 진행되었다. XAS 측정은 포항 가속기 연구소의 Pohang Light Source (PLS)를 이용하였으며, ring current는 120~170 mA at 2.5 GeV이다. XAS 역시 비교 분석의 기준이 될 수 있는 물질에 대한 측정이 우선되었다. 이때, sample의 absorption을 측정하기 전에 pure Mn metal foil ( $E_k = 6539 \text{ eV}$ )을 이용하여 energy calibration을 진행하였다.[46] Fig 4에서 다양한 Mn 산화물 및 완전히 충전된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 Mn K-edge XANES (X-ray absorption near edge structure) spectra를 확인할 수 있다. 특히 Mn 산화물 ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ )에 대한 absorption spectra를 통해 Mn 이온의 산화수가 2에서 4로 증가함에 따라 변하는 6540 eV 영역의 pre-edge absorption을 관찰할 수 있다. 이 pre-edge absorption은  $1s \rightarrow 3d$ 의 orbital transition을 반영하는 것으로 Mn 이온의 산화수를 잘 반영하는 peak으로 알려져 있다.[47] 이 Mn 산화물 및 완충전된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 absorption spectra와 고온 보관을 거친 전극의 spectra를 비교하여 고온에서 발생한 국소적인 내부 구조 변이 및 Mn 이온의 산화수 변화를 확인하였다. 고온 보관을 진행한 전극의 XAS 측정을 위해서는 보관 전극을 Ar-filled glove box로 이동시



킨 뒤, 전극의 집전체를 제거하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질만을 회수하였다. XRD 분석과 마찬가지로 DMC에 의한 세척 과정을 진행한 뒤, 캡톤 테이프를 이용하여 sample의 이동 및 측정 중에 발생할 수 있는 공기와의 접촉을 방지했다.



**Figure 3.** *in-situ* XRD patterns obtain from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  half-cell during the initial charge/discharge cycle.



**Figure 4.** Mn K-edge XANES spectra of MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> and fully charged (de-lithiated) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode.

### 2. 2. 2. 표면 미세 구조 변화 분석

본 연구에서는 물질의 표면 미세 구조 (near surface structure)를  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면으로부터 수십 ~ 수백 nm 깊이의 영역으로 정의하였다. 이때 고온 보관에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 표면 미세 구조 변화를 분석하기 위해서 Raman spectroscopy를 주로 활용하였다. 금속 산화물에 대한 Raman spectroscopy의 optical depth는 30 ~ 100 nm 정도이기 때문에, near surface 영역의 분석에 다양하게 이용되고 있다. 또한 IR (Infra-Red) inactive symmetric operation의 많은 부분에 대해 Raman active인 경우가 많기 때문에, IR과 상호 보완적으로 사용할 경우 활용도가 매우 크다. 특히 Li ion battery의 양극재 분석에 적용할 경우, Li ion의 삽입/탈리에 따른 local disorder 발생이나 coordination 및 cation ordering의 변화에 민감하기 때문에 원자 수준의 구조 변화 분석에 매우 유용하다.[48]

Raman spectroscopy 분석은 LabRam HR (Jobin-Yvon Co.) spectrometer를 사용했으며, 514.5 nm의 wavelength (green color)를 가지는 Ar-ion laser를 이용하여 측정을 진행했다. 이때 Laser의 작동 power는 0.62 mW이다. 모든 signal은 multichannel charge-coupled device (CCD) 디텍터를 통해 얻었으며, 측정 전에 디텍터를 140 K 이하로 냉각시킨 뒤 사용하였다.

Raman spectroscopy 분석 역시 고온에서의 변화를 확인하기 위한 기준 spectrum을 우선적으로 얻었다. Fig 5는 상온 충전에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 *ex-situ* Raman spectra이다. 완전히 방전된 (SOC 0) 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 다음과 같은 5개의 Raman active modes를 가진다.[49, 50]

$$\Gamma(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} \quad (7)$$

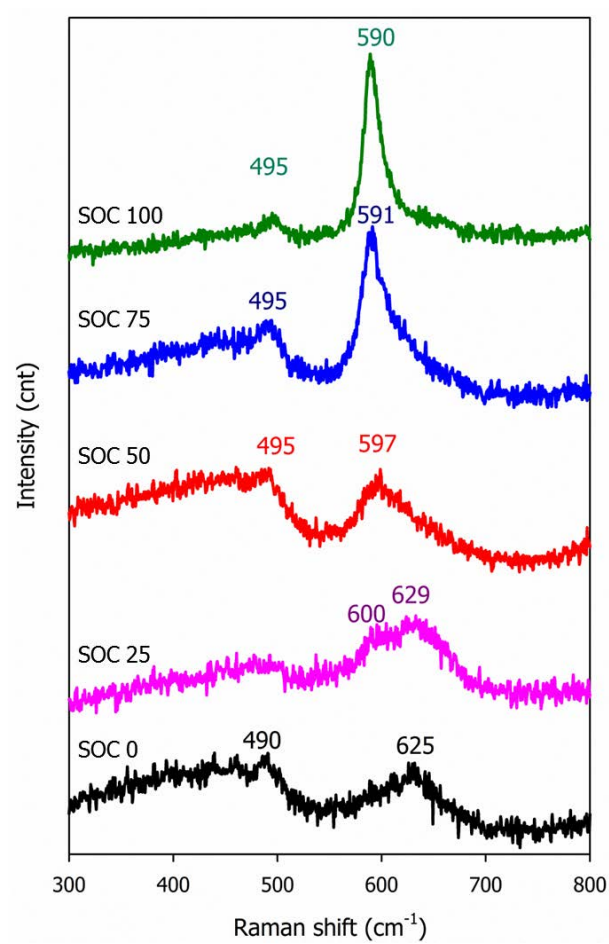
이 중에서  $625 \text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber에 나타나는  $A_{1g}$  peak이 가장 큰 intensity를 가진다. 이  $A_{1g}$  mode는 octahedral  $\text{MnO}_6$  group에서 Mn-O의 symmetric stretching vibration를 의미한다.[49] Fig 5의 SOC 0 sample에서도  $625 \text{ cm}^{-1}$  wavenumber에 가장 큰 intensity의  $A_{1g}$  peak을 확인할 수 있다. 반면에 완전히 충전된 (SOC 100) spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 다음과 같은 4개의 Raman active modes를 가진다.

$$\Gamma(\lambda\text{-MnO}_2) = A_{1g} + E_g + 2F_{2g} \quad (8)$$

완충전 된 상태 ( $\lambda\text{-MnO}_2$ )의 경우 tetrahedral 구조에서 Li 이온이 빠져나갔기 때문에 Li-O 간의 motion과 관계된  $F_{2g}$  mode가 하나 감소하게 된다.  $\lambda\text{-MnO}_2$ 의 Raman spectra에서도 가장 강한 Raman active vibration은  $A_{1g}$  mode이다. 하지만 Fig 5의 SOC 100 sample을 보면 이 peak이 나타나는 위치는  $590 \text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber로 완방전 상태 (SOC 0)의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의  $A_{1g}$  mode에 비해 low wavenumber 영역으로 shift 되었음을 확인할 수 있다. 이때의  $A_{1g}$  peak는  $\lambda\text{-MnO}_2$ 에서의  $\text{MnO}_6$  octahedra의 stretching mode에서 기인한다.[49, 51]

Fig 5의 *ex-situ* Raman spectra를 기준으로 고온 보관 시 발생하는 near surface 영역의 변화를 확인하였다. 고온 보관을 거친  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극은 Ar-filled glove box 안에서 회수한 뒤, DMC 용매를 사용해서 표면에 존재하는  $\text{LiPF}_6$  염을 세척하였다. 이후 Raman spectroscopy 측정을 위해 1 mm 두께의 crystal quartz window에 전극을 부착시키고, 켈톤 테이프를 사용하여 공기와

의 접촉을 막아주었다.



**Figure 5.** *ex-situ* Raman spectra for the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  samples of different state-of-charge (SOC).

### 2. 2. 3. 표면 피막 변화 분석

많은 연구 결과로부터 양극 표면에 생성되는 피막은 음극에 비해 매우 얇고 불균일하다는 특징이 보고되었다.[32, 44, 52] 따라서 본 연구에서는 표면 피막 (surface film) 영역을 입자 표면으로부터 수 nm 이하의 아주 얇은 부분으로 설정했다. 이때 고온 보관에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 표면 피막 변화를 분석하기 위해서 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 주로 활용하였다. XPS 분석은 특정 에너지의 X-ray를 샘플에 입사했을 때, 방출되는 전자의 운동 에너지 (kinetic energy)를 측정하여 샘플 표면에 존재하는 물질의 결합 에너지 (binding energy)를 역산해내는 원리를 이용한다.[32] 이때 결합 에너지는 물질마다 고유한 값을 가지고 있으므로 표면에 존재하는 원소 종의 분석이 가능하다. 또한 원소가 어떠한 화학 결합을 이루고 있는냐에 따라 결합 에너지에 변화가 발생하기 때문에 같은 원소에서 방출된 전자일지라도 그 운동 에너지에는 shift가 발생하게 된다. 이 shift된 에너지의 차이를 바탕으로 그 원소가 어떠한 화학 결합을 유지하고 있는지 확인할 수 있다. 특히 표면에 매우 민감한 (surface-sensitive) 분석 기기이기 때문에 피막에 존재하는 물질의 화학적 성질을 알아내는 데 아주 유용하다고 할 수 있다.[33, 53]

본 연구에서 XPS data는 ultra-high vacuum multipurpose surface analysis system (Sigma probe, Thermo, UK)을 이용하여 수집되었으며, 이때 ultra-high vacuum은  $10^{-10}$  mbar 이하의 진공 조건을 의미한다. 입사해준 photoelectron은 150 W (15 kV, 10 mA) 조건의 Al K $\alpha$  (1486.6 eV) anode로부터 얻었으며, X-ray의 spot size는  $400\ \mu\text{m}^2$ 이다. 모든 data는 constant-analyzer-energy mode를 통해 측정되었으며, 30 eV의 pass energy 및 0.1 eV step의 조건을 유지했다.



XPS sample의 제작을 위해 고온 보관을 거친  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극을 Ar-filled glove box 안에서 회수한 뒤, DMC 용매를 사용해서 세척해주었다. 이동 중에 발생할 수 있는 공기 노출을 제어해주기 위해, IWAKI VIAL (ASAHI GLASS Co.)에 전극을 넣어 XPS 측정을 진행했다. XPS 결과를 분석하기 위해 Advantage program을 사용해서 peak fitting을 진행하였고, 이를 바탕으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 생성된 피막의 화학적 조성을 확인하였다. 이때 peak fitting 하기 위해 사용한 각 원소의 결합 에너지 reference를 Table 1에 정리하였다. XPS data를 fitting하기 전에 charging effect에 대한 보정으로 C 1s 영역의 hydrocarbon (C-C, C-H) bond의 결합 에너지를 284.8 eV로 고정해주었다.[54]

**Table 1.** Peak assignment for the XPS spectra.

Elements	Assignments	Binding energy (eV)	References
<b>C 1s</b>	Hydrocarbon (C-C and C-H)	284.8	[33, 34, 55]
	C-O	286.1	
	O-C-O or C=O	287.6	
	O-C=O	289.0	
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290.3	
	CF <sub>2</sub> (PVdF)	290.9	
<b>F 1s</b>	LiF	685.1	[33, 34, 56]
	Li <sub>x</sub> PF <sub>y</sub> O <sub>z</sub> or Al(OH) <sub>x</sub> F <sub>3-x</sub>	686.6	
	CF <sub>2</sub> (PVdF)	687.9	
<b>O 1s</b>	Mn-O	530.0	[33, 34, 57]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.2	
	O-C=O or Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	532.1	
	Al(OH) <sub>x</sub> F <sub>3-x</sub>	532.9	
	O-C=O	533.5	
	Li <sub>x</sub> PF <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	534.8	
<b>Al 2p</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.6	[33, 58]
	Al(OH) <sub>x</sub> F <sub>3-x</sub>	76.1	

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. Mn 화합물의 재전착 현상이 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향

##### 3. 1. 1. 실험 방법

본 실험에서 사용한 전극과 전지의 조성은 2.1.1. 절에서 소개한 내용과 동일하다. 차이점으로는 Mg 이온이 도핑 된 상용화  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  제품 (Mitsui Co.)을 활물질로 사용하여 추가적인 변수 및 구조적인 문제 발생을 최소화 하였다. 상온 (25℃) 및 고온 (60℃) 사이클 특성 분석을 위해서 Fig 1과 같은 2032-type 코인 전지를 사용했다. 전지의 충전은 정전류정전압 (CCCV) 방법으로 이루어졌고, 방전은 정전류 (CC) 방법을 사용했다. 이때 전압 범위는 3.0 ~ 4.3 V 이며, 정전류 밀도는  $50 \text{ mA g}^{-1}$  (0.5C rate)이다.

고온 퇴화의 가속화 실험으로 고온 보관 실험을 진행했으며, 보관 실험용 sample의 대략적인 개요를 Fig 2에서 확인할 수 있다. 보관 실험에 사용한 전해질은 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  염이 녹아있는 EC : EMC = 3 : 7 (vol. ratio) 용액이며, 보관 전극 1개당 10 ml의 전해질을 사용했다. 보관 실험에 사용된 전극은 상온에서 3 사이클의 formation step을 진행한 뒤, 완전히 충전된 상태 (SOC 100)로 만들어 주었다. 이때 고온 보관 실험의 변수로는 보관 기간과 상대 전극의 유무라는 두 가지를 설정했다. 첫 번째로 보관 실험의 기간을 2일, 11일, 14일로 다양하게 해주어 보관 시간이 양극 퇴화에 미치는 영향을 확인

했다. 두 번째 변수로는 고온 보관 시 상대 전극인 Li foil을 같이 넣어주는 경우와  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극만을 보관 하는 경우로 분리했다. 이를 통해 상대 전극에 유무에 따라 발생하는 양극 퇴화 거동의 차이를 확인했다.

### 3. 1. 2. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온에서의 전기화학적 성능

우선  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극이 고온 조건에서 어떠한 전기화학적 성능을 보여주는지 확인해보았다. 양극에 발생하는 퇴화 거동에 초점을 맞추기 위해 모든 전기화학 분석은 Li foil을 상대 전극 겸 기준 전극으로 사용한 반쪽 전지를 통해 이루어졌다. Fig 6에서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  반쪽전지의 상온 및 고온 사이클 특성을 비교할 수 있다. 많은 기존 보고들과 일치하게  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극은 상온 조건에서 우수한 수명 특성을 보여주지만, 고온에서는 가역 용량이 급격히 감소하는 거동을 보인다.[10, 13, 21, 30] 이러한 현상이 발생하는 원인을 체계적으로 분석하기 위한 가속화 실험으로 고온 보관 실험을 진행하였다.

Fig 7은 상대 전극 없이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극만을 고온 전해질에 보관한 뒤 재조립한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  반쪽전지의 사이클-용량 그래프이다. 충방전 조건과 전류 밀도 ( $50 \text{ mA g}^{-1}$ )는 고온 보관 전후에 있어 동일하다. 이때 초기의 3 사이클 결과는 고온 보관을 진행하기 전의 용량 data로 보관 전후의 가역 용량의 비교를 위해 삽입했다. 보관 전의 반쪽 전지는 상온에서  $104 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 충전 용량을 발현한다. 그러나 고온 보관이 진행됨에 따라  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극은 급격한 수명 퇴화 현상을 겪게 된다. 고온 보관 후의 충전 용량은 2일 보관의 경우  $96 \text{ mAh g}^{-1}$ , 11일 보관의 경우  $83 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 보관 시간이 길어질 수록

충전 용량의 감소가 커지는 경향을 확인할 수 있다. 특히 14일 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극은 충전 용량이 오직  $16 \text{ mAh g}^{-1}$ 에 불과할 정도로 매우 급격한 용량 감소가 발생하였다. 이러한 급격한 용량 퇴화 현상의 원인을 찾기 위해 보관 시간에 따른 용량-전압 곡선 (voltage profile)의 변화를 확인해 보았다.

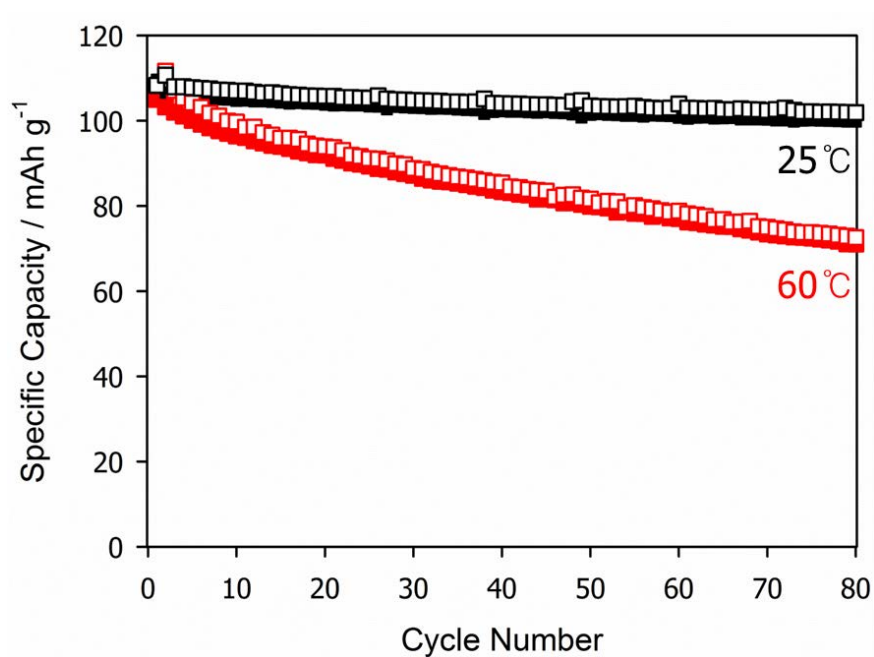
고온 보관 전과 2일, 11일, 14일 보관 후의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  반쪽전지에 대한 용량-전압 곡선을 Fig 8에 나타내었다. 보관 sample의 모든 충방전 곡선은 고온 보관이 진행된 후, 3번째 사이클에 해당되는 것으로 전류 밀도는  $50 \text{ mA g}^{-1}$ 이다. 가장 크게 두드러지는 경향성은 고온 보관 시간이 증가함에 따라 점차 전지에 더 큰 과전압이 걸린다는 점이다. 실제로 11일 보관 sample은 2일 보관 sample보다 충방전 모두에서 더 큰 과전압을 보이며, 용량이 크게 감소했던 14일 보관 sample은 매우 큰 과전압으로 인해 대부분의 충전이 정전압 (CV) 조건으로만 진행되었음을 확인할 수 있다. 즉, 고온 보관 후에 용량 감소가 발생하는 원인에는 전지의 polarization (분극) 증가 현상이 매우 큰 비중을 차지하고 있다고 볼 수 있다. 고온 보관을 진행한 이후 다시 반쪽 전지를 조립했을 때, 상대 전극은 새로운 Li foil로 교체를 해주었기 때문에 전지의 polarization 증가 현상의 대부분은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 저항 증가에서 유래했을 것이다.

이러한 해석을 rate-dependent 실험을 통해 검증해보았다. Fig 9는 14일 보관 sample을 재조립한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  반쪽전지에 대해 전류 밀도를  $20, 50, 2 \text{ mA g}^{-1}$ 로 변화시켜가며 측정한 사이클-용량 그래프이다. Fig 9의 결과를 살펴보면 전류 밀도가  $20 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.2\text{C rate}$ ),  $50 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.5\text{C rate}$ ) 일 때는 Fig 7에서와 마

찬가지로  $20 \text{ mAh g}^{-1}$  이하의 매우 낮은 충전 용량을 발현한다. 그러나 전류 밀도를 기존의  $1/25$  수준인  $2 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.02\text{C rate}$ )까지 낮출 경우  $75 \text{ mAh g}^{-1}$  이상의 회복된 충전 용량을 보여준다. 이는 전류 밀도가 낮아질 경우 손실된 용량의 대부분이 회복될 수 있다는 사실을 의미한다. 이 현상을 통해 크게 두 가지의 결론을 내릴 수 있다. 첫 번째는 고온에서 14일 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample의 급격한 용량 퇴화 현상을 Mn 이온 용출로 인한 활물질 손실만으로 설명하는 데는 무리가 있다는 점이다.[21] 활물질 손실로 인해 발생하는 용량 퇴화 현상은 양극 물질 자체의 손상을 의미하므로 일반적인 방법으로는 쉽게 회복되지 않는다. 또 하나의 결론은 Fig 8의 해석과 마찬가지로 14일간 고온 보관 시 발생한 용량 감소의 가장 큰 원인은 전지 polarization의 증가에 있다는 점이다. 전지의 polarization은 모든  $iR$  drop과 전극 반응에 대한 과전압의 합으로부터 유래한다.[25] 따라서 전지에 가하는 전류 밀도가 감소할 경우  $iR$  drop의 감소로 인해 전지의 polarization 현상이 완화된다. Fig 9에서 전류 밀도를  $2 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.02\text{C rate}$ )까지 낮췄을 때, 감소했던 용량이 대부분 회복되는 이유도 여기에 있다.

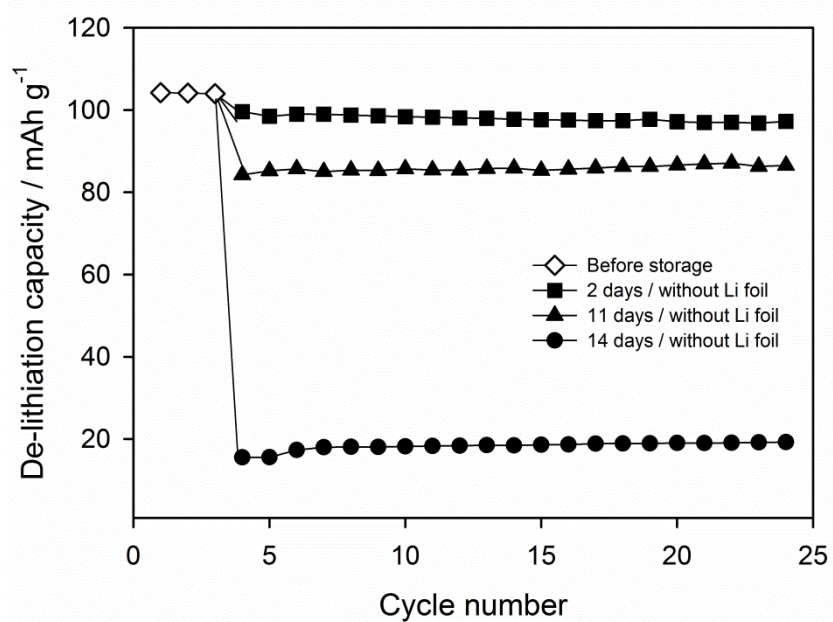
이를 요약하면 고온 전해질에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극을 14일간 보관할 경우, 전극 저항이 급격히 증가하게 된다. 이러한 양극 저항의 증가는 전지의 polarization 현상을 크게 증가시키기 때문에 가역 용량의 심각한 감소를 유발한다. 즉,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 보관 수명 문제의 핵심은 보관 중 발생하는 저항 증가 현상이라고 볼 수 있다. 따라서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 저항을 증가시키는 원인을 확인한다면 고온에서 진행되는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 퇴화 메커니즘을 규명할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 전극 저항 증가의 원인을 구조적인 변화와

표면 피막 변화의 두 가지 측면으로 나누어서 확인해 보았다.

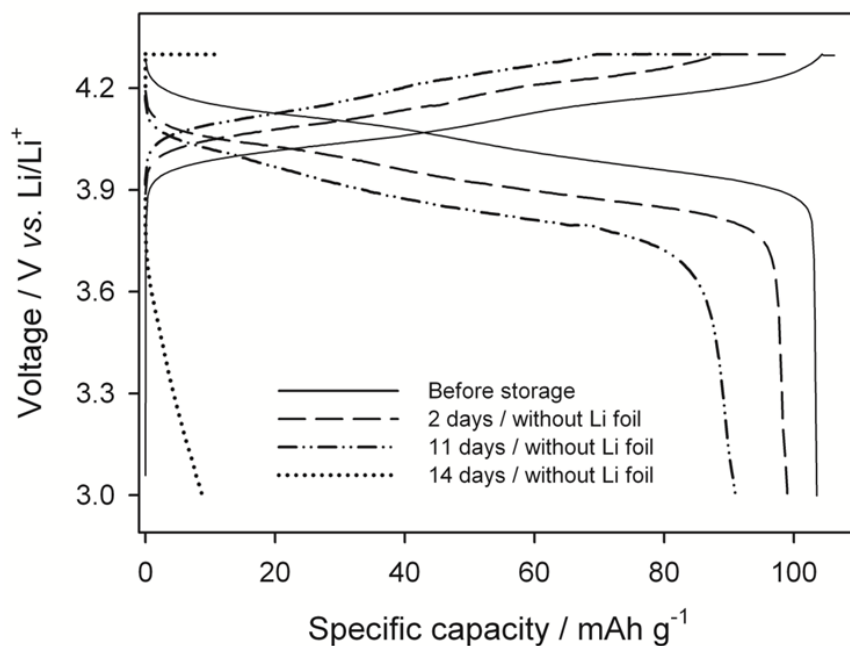


**Figure 6.** The specific charge (de-lithiation) capacity delivered by  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  half-cell at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) and elevated temperature ( $60^\circ\text{C}$ ). Current density =  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

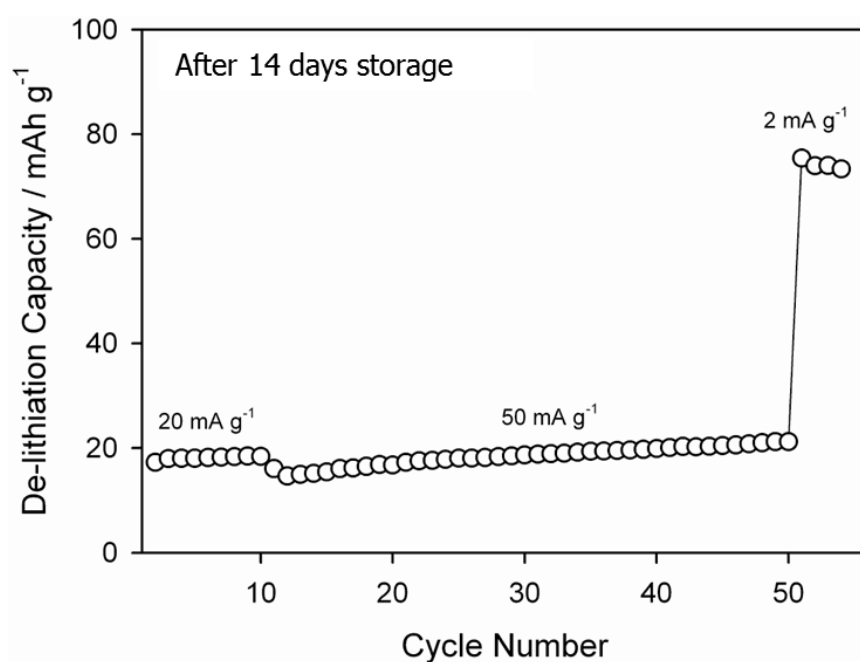




**Figure 7.** The room temperature (25 °C) charge (de-lithiation) capacity delivered by the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes stored at 60 °C in electrolyte without Li foil. The storage time is indicated in the inset. Current density = 50 mA g<sup>-1</sup>.



**Figure 8.** The room temperature (25°C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  half-cells after storage at 60°C for different period of time. Note an abrupt increase in electrode polarization after 14 days of storage without Li foil. Current density = 50 mA g<sup>-1</sup>.



**Figure 9.** The rate-dependent room temperature (25 °C) de-lithiation capacity delivered by the most seriously degraded LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode (the one stored for 14 days without Li foil). The current density is indicated in the inset.

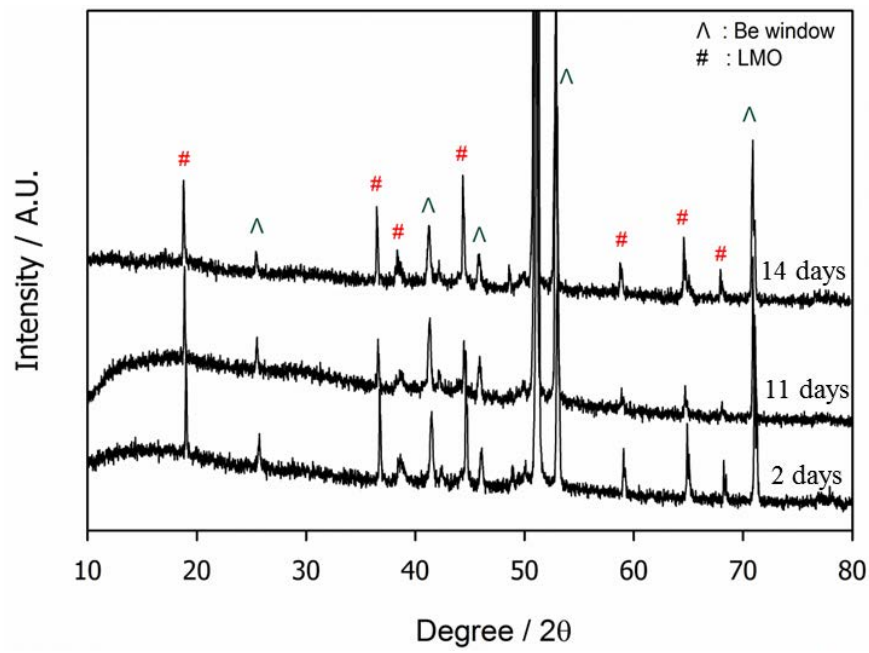
### 3. 1. 3. 고온 보관에 따른 물질 구조 변화

Yoshio와 Du Pasquier를 비롯한 많은 연구 그룹의 보고에 따르면 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 고온 조건에서 오랜 기간 방치할 경우 oxygen deficient structure 혹은 protonated spinel structure와 같은 비가역적인 구조 변화가 부분적으로 발생할 수 있다.[19, 30, 59, 60] 이러한 불안정한 상의 생성은 Li 이온의 가역적인 삽입/탈리를 방해하기 때문에 심각한 수명 퇴화를 야기하게 된다. 따라서 고온에서 발생하는 비가역적 구조 변화는 전지 수명에 직결되는 중요한 문제이다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서 이러한 구조 변이는 XRD 혹은 XAS와 같은 구조 분석 기기를 통해 확인할 수 있다.[30]

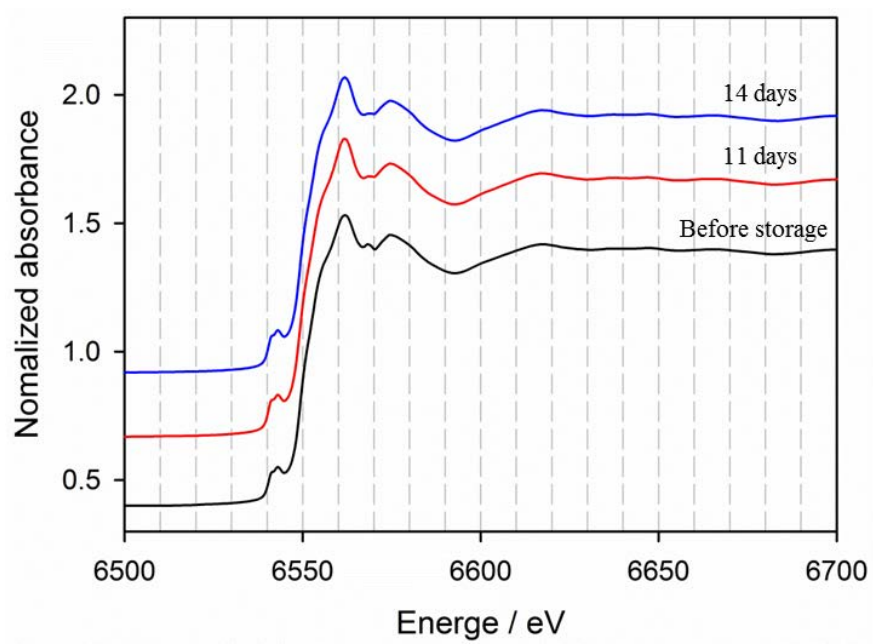
앞선 전기화학적 성능 분석에서 확인한 14일 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 심각한 용량 퇴화 현상이 이러한 구조적인 문제에서 비롯한 것인지 알아보기 위해 구조 분석을 시행했다. Fig 10은 고온 보관 시간에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 XRD data이다. 이 결과를 Fig 3의 *in situ* XRD data와 비교하면 고온 보관 중에 발생한 구조 변화를 확인할 수 있다. 고온 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 내부에 불안정한 상의 생성이 매우 심각하다면 보관 전의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  특성 peak 이외에 추가적인 peak이 나타나게 된다. 그러나 보관 후의 전극에 대한 XRD data에서는 보관 전의 결과에 비해 큰 차이점을 발견할 수 없다. 심지어 용량 퇴화가 매우 심각한 14일 보관 전극에서도 큰 차이가 발생하지 않는다. 이는 고온 보관 후에도  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 내부의 구조 변화는 그다지 심각하지 않았다는 것을 의미한다.

XAS를 통한 구조 분석에서도 비슷한 결과를 확인할 수 있다. Fig 11은 고온 보관 시간에 따른  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 XANES data이다. 이 결과를 Fig 4의

보관 전  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 결과와 비교하면 구조 변화를 확인할 수 있다. 그러나 Fig 11을 살펴보면 XANES data 역시 XRD 결과와 마찬가지로 보관 전후에 큰 차이점이 발견되지 않는다. 즉, 이러한 구조 분석 결과는 고온에서 전극을 14일간 보관했을 때 발생하는 심각한 용량 퇴화 현상의 가장 큰 원인이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 내부 구조 변화로 인한 문제가 아니라는 것을 의미한다. 따라서 보관 후 전극의 저항 증가에 대한 원인을  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면 쪽에서 찾아볼 필요가 있다.



**Figure 10.** The XRD data obtained from the stored  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes. The storage time is indicated in the inset.



**Figure 11.** The XANES data obtained from the stored  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes. The storage time is indicated in the inset.

### 3. 1. 4. 고온 보관에 따른 표면 피막 변화

고온 보관 시 발생하는 표면 피막 특성의 변화를 확인하기 위해 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 표면 분석을 진행했다. Fig 12는 Li foil 상대 전극 없이 고온에서 2일, 11일, 14일 동안 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy, JEOL JSM-6700F) 이미지이다. 보관 시간이 증가함에 따라 점차 표면 피막이 두껍게 성장하고 있는 경향을 확인할 수 있다. 특히 2일 보관 전극의 깨끗한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자에 비해 14일 보관 전극의 표면에는 피막 성분이 매우 두껍게 덮여 있어  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자가 거의 밖으로 드러나지 않는다. 이때 입자 표면에 생성되는 피막을 구성하는 성분은 주로 전해질의  $\text{LiPF}_6$  염이나 EC, EMC 계열의 용매가 분해되어 생성되는 부산물로 알려져 있다. 많은 연구들에서 입자 표면에 이러한 전해질 분해 산물이 두껍게 생성될 경우 전극 저항이 크게 증가한다는 보고가 이루어져 있다.[55, 61, 62] 따라서 14일 보관 전극의 저항이 크게 증가한 원인이 이러한 피막 생성에 의한 것인지 확인해볼 필요가 있다.

Fig 13은 고온에서 2일, 11일, 14일 동안 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극을 사용해 제조한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  /Li 반쪽전지의 impedance data이다. 모든 impedance 결과는 반쪽 전지를 완전히 충전시킨 뒤에 측정했기 때문에 Fig 13에서 나타나는 첫 번째 반원의 직경은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  /Li 반쪽전지의 피막 저항을 나타낸다. 보관 시간에 따라 반원의 직경이 점점 커지는 경향을 관찰할 수 있는데, 이는 고온 보관 중에 점차 입자 표면이 전해질 부산물로 두껍게 덮이고 있음을 의미한다. 특히 14일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 경우 표면 피막 저항이 다른 sample들에 비해 매우 크게 나타난다. 앞선 전기화학 성능 분석에서 14일



보관 전극의 충전 용량이 크게 감소한 이유는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 저항 증가로 인한 polarization 현상 때문이었다. 이때 14일 보관 전극의 급격한 polarization 증가의 원인이 이러한 피막 저항의 증가에 있었다는 결론을 내릴 수 있다. 이 결론을 검증하기 위해 보관 실험에 대한 다른 변수인 상대 전극의 유무에 따른 고온 보관 특성을 비교해보았다.

Fig 14 (a)는 Li foil 상대 전극과 함께 고온에서 14일 동안 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 FE-SEM 이미지이고, Fig 14 (b)는 Li foil 상대 전극 없이 고온에서 14일 동안 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 FE-SEM 이미지이다. 상대 전극의 유무 외에는 모든 보관 조건이 동일함에도 불구하고 Fig 14 (a)와 (b)는 표면 피막의 생성 정도에서 아주 큰 차이점을 보인다. Fig 14 (b)의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에는 피막 성분이 매우 두껍게 성장한 반면, Li foil 상대전극과 함께 보관한 Fig 14 (a)의 경우 입자 표면이 매우 깨끗하게 유지되어 있다. 이러한 차이가 발생하는 이유에 대해서는 차후 자세히 다루도록 하겠다. 한편, 상대 전극 없이 14일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 보관 후 용량 퇴화에 대한 원인을 표면 피막 저항의 증가로 설명했기 때문에, 표면 피막 생성이 상대적으로 적게 이루어진 Fig 14 (a) 전극의 경우 다른 보관 조건이 동일하더라도 용량 퇴화가 심하지 않을 것으로 예상할 수 있다.

Li foil 상대 전극과 함께 고온에서 14일 동안 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 전기화학적 특성을 Fig 15에서 확인해 볼 수 있다. Fig 15는 Fig 7의 사이클-용량 결과에 Li foil 상대 전극과 함께 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample의 전기화학적 거동만 추가 된 data이다. 14일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 보관 후 충전 용량을 비교해보면, 동일한 조건으로 보관 실험을 진행했음에도 불구하고 Li 상대

전극과 함께 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample이 그렇지 않은 경우 보다 훨씬 큰 충전 용량을 유지하고 있다. 그 이유는 Fig 14 (a)의 이미지에서도 확인할 수 있듯이 입자 표면에 피막 생성이 거의 이루어지지 않았기 때문에 피막 저항 역시 거의 증가하지 않았기 때문이다. 이러한 전기화학적 거동은 표면 피막 저항의 증가가 고온 보관 시 용량 감소 현상이 발생하는 가장 큰 원인이라는 기존 결론에 매우 잘 부합하는 현상이다.

이러한 결과들을 통해  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 보관 성능에 있어서 표면 피막이 가지는 중요성을 확인할 수 있다. 이때  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 표면에 피막이 생성되는 메커니즘을 체계적으로 이해한다면 고온 퇴화 거동을 상세히 규명하는데 도움이 될 것이다. 이를 위해, 우선 Fig 14의 두 전극 입자 표면에서 피막 생성의 차이가 발생하는 이유를 확인해보았다. 두 전극은 Li foil 상대 전극의 유무를 제외한 모든 보관 조건이 동일하다. 하지만 Li foil 상대 전극을 함께 보관하지 않은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에만 피막이 두껍게 생성되는데, 이는 Li foil이 고온 보관 중에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 피막이 생성되는 것을 억제해 주었다는 것을 의미한다. 이 현상의 원인을 Fig 16의 Schematic description과 같이 예상해 볼 수 있다.

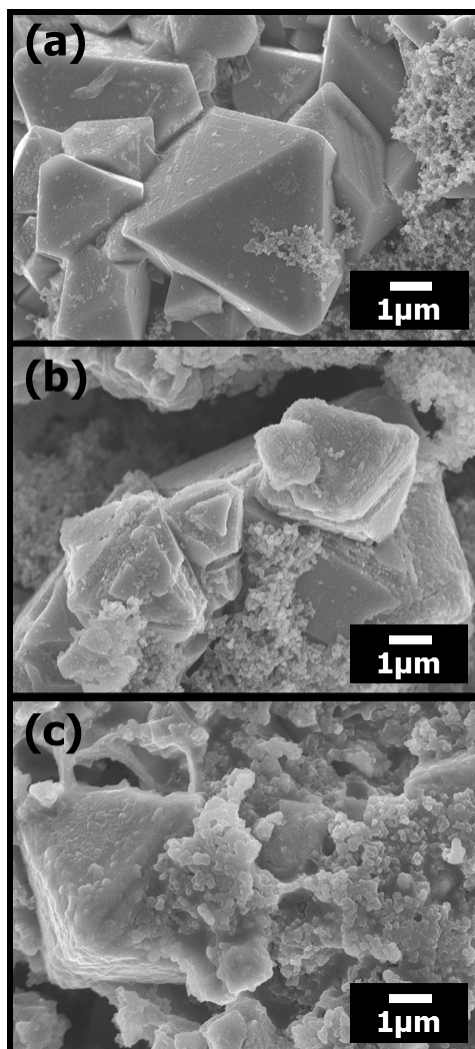
고온 보관을 진행하는 동안  $\text{LiPF}_6$  염의 분해 반응에 의해 다량의 HF가 생성되게 된다. 전해질의 HF 농도가 증가할수록  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 표면에서는 다음과 같은 반응(9)이 촉진되기 때문에 2가의 Mn 이온이 전해질 속으로 용출되게 된다.[17-20]



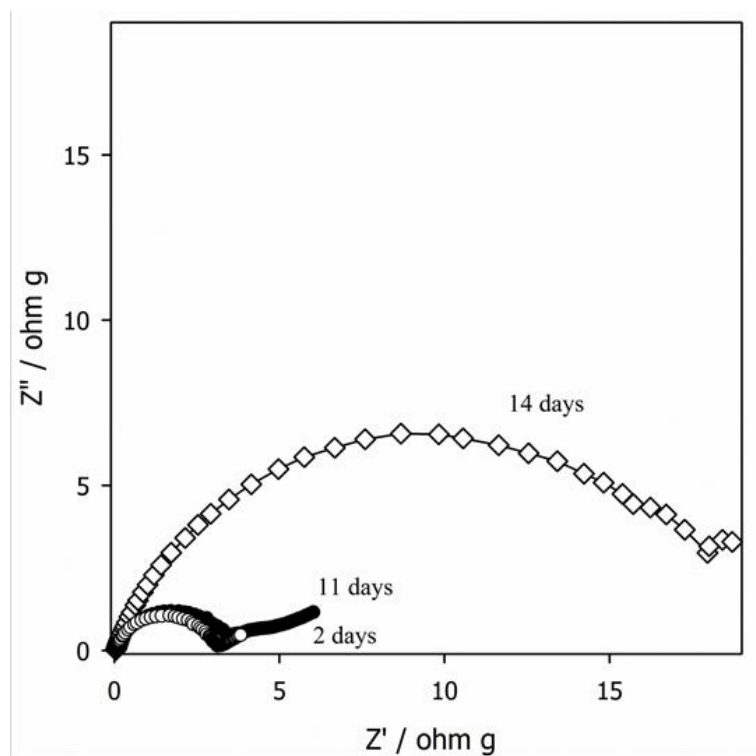
이때 Li foil 상대 전극이 존재한다면, 용출된 Mn 이온이 Li foil에 Mn metal ( $Mn^0$ ) 형태로 환원되고, Li foil에서 Li 이온이 용출되는 현상이 자발적 ( $\Delta G^0 < 0$ )으로 진행된다.[25]



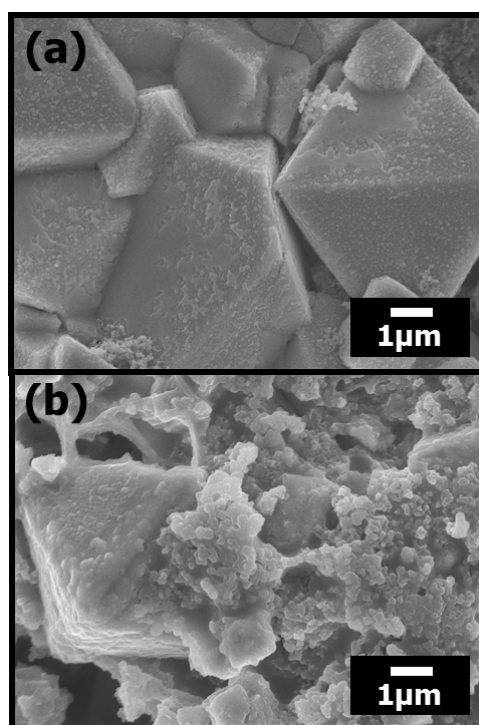
하지만 Li foil 상대 전극을 함께 보관하지 않은 경우에는 이러한 Mn 이온의 환원 반응이 일어날 수 없다. 그 대신에 용출된 Mn 이온이  $LiMn_2O_4$  양극 표면으로 이동해 다시 전착되는 반응이 부차적으로 진행되게 된다. 이와 같이 Mn 이온이 전해질 속으로 용출 되었다가  $LiMn_2O_4$  양극 표면으로 이동하여 다시 전착되는 반응을 재전착 (re-deposition) 현상이라 명명하였다. 이때  $LiMn_2O_4$  양극은 완전히 충전된 상태 (SOC 100)로 보관을 진행했기 때문에, 용출된 Mn 이온은 산화물 형태로 재전착 될 가능성이 높다. 이러한 Mn 이온의 재전착 현상으로 인해  $LiMn_2O_4$  양극 표면에서는 Mn 산화물이 추가적으로 생성되고, 이로 인해 피막이 두껍게 성장하게 된다. Fig 16 (b)의 Schematic description을 통해 Mn 이온의 재전착 현상을 간략하게 요약하였다.



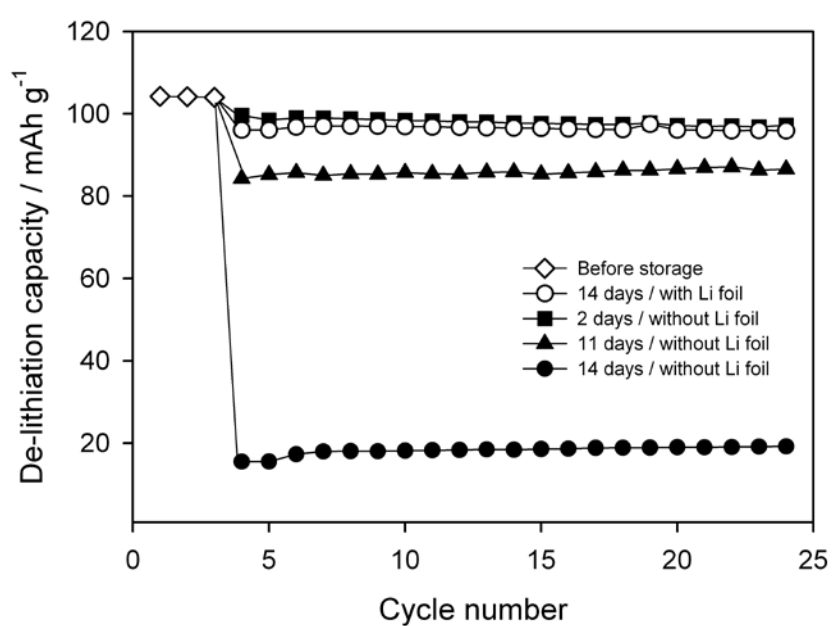
**Figure 12.** FE-SEM images of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode surfaces after storage (a); for 2 days without Li, (b); for 11 days without Li, and (c); for 14 days without Li.



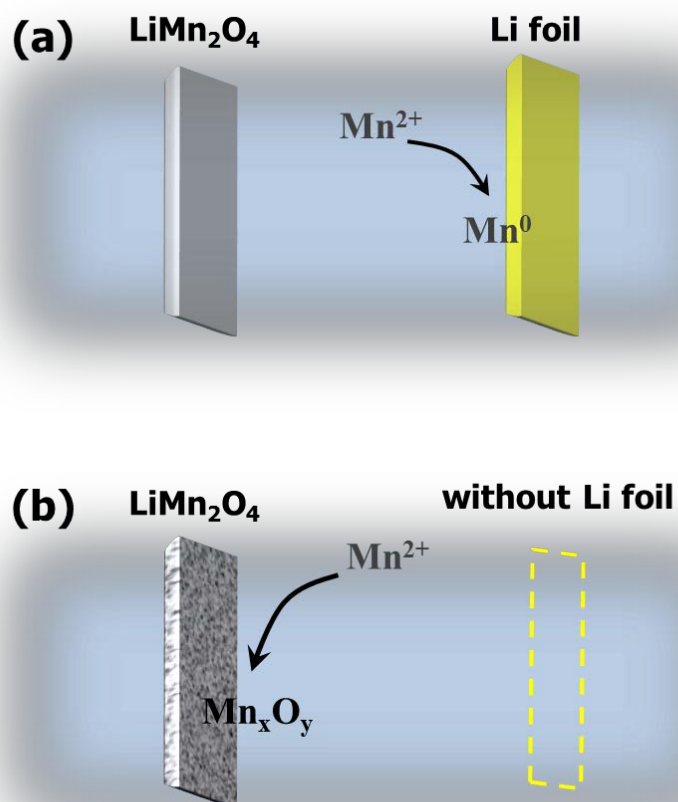
**Figure 13.** Nyquist plot obtained from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes stored at  $60^\circ\text{C}$  in electrolyte without Li foil. The storage time is indicated in the inset. Impedance is measured at 4.3V (versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).



**Figure 14.** FE-SEM images of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode surfaces after storage for 14 days (a); with Li foil, (b); without Li.



**Figure 15.** The room temperature (25 °C) charge (de-lithiation) capacity delivered by the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes stored at 60 °C in electrolyte without Li foil. The storage time is indicated in the inset. Current density = 50 mA g<sup>-1</sup>.



**Figure 16.** Schematic description for the mechanisms of surface film formation during high temperature storage: (a) stored with Li foil, (b) stored without Li foil.



이러한 Mn 이온의 재전착 현상을 분광학적인 분석 방법을 통해 확인해 보았다. Fig 17은 완충 상태 (SOC 100)의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극과 Li foil 상대 전극 없이 11일, 14일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극 및 Li foil 상대 전극과 함께 30일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 Raman spectra이다. Fig 5에서 설명한 바와 같이 완충된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는  $590\text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber 영역에서  $A_{1g}$  mode를 나타내는 가장 큰 특성 peak를 가진다고 보고되어 있다.[49] 실제로 Fig 17의 완충된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극 역시  $590\text{ cm}^{-1}$ 에서 가장 큰 peak이 나타나고 있다. 그러나 Li foil 없이 고온에서 11일간 보관을 진행한 뒤에는 이  $590\text{ cm}^{-1}$  영역의 특성 peak보다  $650\text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber에서 더 큰 peak이 관찰된다. Fig 5의 Raman spectra를 살펴보면 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 모든 충방전 상황에서  $650\text{ cm}^{-1}$ 에 특성 peak를 가지지 않는다. 따라서  $650\text{ cm}^{-1}$ 의 peak이 추가로 나타나는 현상은 고온 보관 중에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 다른 구조를 가지는 물질이 생성되었음을 의미한다. 이때  $650\text{ cm}^{-1}$ 에 특성 Raman peak를 가지는 화합물을 검색해본 결과, rock-salt 구조의 Mn 산화물 혹은  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  같은 물질이 이 영역에 가장 큰 특성 peak를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.[49] Fig 18은  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  (Aldrich Chem. Co.)에 대한 Raman spectra이다. 이를 살펴보면 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 가 아닌 대부분의 Mn 산화물은  $650\text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber에서 가장 큰 특성 peak를 나타내고 있다. 즉, Li foil 상대 전극 없이 11일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에서  $650\text{ cm}^{-1}$ 의 Raman peak이 크게 나타나는 이유는 고온 보관 중에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 이러한 Mn 산화물이 상당량 생성되었기 때문이다. 이는 Fig 16 (b)의 작동 메커니즘과 같이 용출된 Mn 이온이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 Mn 산화물 형태로 재전착 되었음을 의미한다.

상대 전극 없이 14일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 경우 보관 시간이 길어짐에 따라 HF의 생성량이 증가하기 때문에 이러한 Mn 이온 용출과 재전착 현상이 더욱 심하게 발생하게 된다. 그 결과 Raman spectrum에서 재전착 된 Mn 산화물에 대한  $650\text{ cm}^{-1}$ 의 특성 peak이 11일 보관 전극보다 더 크게 관찰되고,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 고유한  $590\text{ cm}^{-1}$ 의 특성 peak은 거의 나타나지 않는다. 반면에 Li foil 상대 전극을 함께 보관한 경우에는 Fig 16 (a)의 작동 메커니즘에 따라  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 표면으로의 재전착 현상이 거의 발생하지 않는다. 이러한 이유로 인해 보관 시간이 30일까지 길어지더라도 Fig 17의 Raman spectrum에는 재전착 된 Mn 산화물에 대한  $650\text{ cm}^{-1}$ 의 특성 peak이 크게 나타나지 않는다. 결론적으로 Raman spectra 분석을 통해 Fig 16의 재전착 현상을 검증했으며,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 Mn 이온이 Mn 산화물 형태로 재전착 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

이러한 Mn 이온 재전착 현상이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 보관 성능에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 XPS를 사용하여 표면 피막 조성에 대한 분석을 시행했다. 모든 XPS data의 peak fitting 기준은 Table 1에 정리되어 있다. Fig 19는 두 개의 reference 물질과 고온 보관  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 O 1s orbital 영역의 XPS data이다. 상온에서 완전히 충전 시킨  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\lambda\text{-MnO}_2$ ) 전극과  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  powder의 XPS data를 고온 보관 전극의 분석에 대한 reference로 사용했다. 우선 완충된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\lambda\text{-MnO}_2$ )의 O 1s spectrum은 다음과 같은 4개의 peak으로 fitting 된다.  $535\text{ eV}$ 의 binding energy에 위치하는 peak은 전해질의  $\text{LiPF}_6$  염의 분해로 인해 생성되는  $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  성분에 의해 나타나게 된다. 또한  $533 \sim 534\text{ eV}$ 의 O 1s photoelectron은  $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{-Li}$  화합물의  $-\text{CO}_2$  구조

에서 유래하며, 532 eV의 peak은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  화합물의  $-\text{CO}_3$  구조로 인해 나타난다. 여기서 C과 O으로 이루어진  $\text{R-CH}_2\text{OCO}_2\text{-Li}$ 나  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  화합물은 전해질 분해로 인해 생성되는 부산물이며, 양극 피막을 구성하는 성분으로 알려져 있다.[34, 63] 530 eV에 나타나는 O 1s photoelectron은  $\lambda\text{-MnO}_2$ 의 격자 구조를 이루고 있는 Mn-O 결합으로부터 발현된다.[64]

고온 보관을 거친  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 XPS data는 depth profiling을 통해 깊이 방향의 조성 변화를 분석하였다. 이를 위해 Ar ion beam을 사용하여 표면에 존재하는 물질을 일정 시간 동안 etching 한 뒤 XPS spectrum을 얻었으며, Fig 19에 각각의 etching 시간을 표시하였다. 먼저 Li foil 상대 전극 없이 11일간 고온 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 XPS spectrum에서 uppermost 표면 영역을 살펴보면, 532 ~ 534 eV 영역에서 전해질 분해 산물에 대한 peak이 크게 관찰되고 있으며 530 eV에서 Mn-O 결합에 의한 peak도 관찰할 수 있다. 여기서 uppermost 표면 영역이란 입자의 가장 바깥쪽 영역을 의미하며, etching 시간이 0초일 경우이다. 11일 보관 전극에서 530 eV의 Mn-O 결합 peak은 etching 시간이 증가할수록 점점 intensity가 커지는 경향을 보인다. 이는 Ar ion beam etching에 의해서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면을 덮고 있던 피막 성분 (주로 전해질 분해 산물)이 점차 제거되기 때문에 피막 성분에 가려져 있던  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질이 외부에 드러나게 되어 나타나는 현상이다.

그러나 11일 보관 전극의 uppermost 표면 영역에 존재하는 Mn-O peak의 기원이 무엇인지는 확실히 단정짓기 힘들다. 그 이유는 Fig 19의 reference XPS spectra에서 확인할 수 있듯이,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 격자 구조를 이루고 있는 O 원소와 다른 Mn 산화물 ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )의 격자 구조를 이루는 O 원소의 binding

energy가 모두 530 eV로 매우 유사하기 때문이다. 하지만 앞선 Raman spectroscopy 분석을 통해 11일간 고온 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 표면에는 재전착된 Mn 산화물이 다량 존재한다는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 11일 보관한 입자의 표면에 존재하는 Mn-O 결합은 재전착된 Mn 산화물에서 유래했을 가능성이 더 크다고 볼 수 있다.

14일 보관 전극의 XPS spectrum은 11일 보관 전극과 상당히 다른 모습을 보인다. 우선 uppermost 표면 영역에서 532 ~ 533 eV의 전해질 분해 산물에 대한 peak이 가장 크게 관찰되고 있다는 점은 상당히 유사한 특성이다. 그러나 11일 보관 전극과 다르게 14일 보관 전극에는 530 eV의 Mn-O 결합 peak이 전혀 나타나지 않는다. Fig 17의 Raman spectrum 분석에서 14일 보관 전극의 표면에도 재전착된 Mn 산화물이 다량 존재한다는 사실을 확인할 수 있었다. 그렇기 때문에 XPS의 uppermost 표면 영역에만 Mn-O 결합 peak이 나타나지 않는 이유로는 14일 보관 전극에 재전착된 Mn 산화물의 표면 부분이 다른 화합물 형태로 변했을 가능성을 생각해볼 수 있다. 이때 14일 보관 전극에 재전착된 Mn 산화물이 어떠한 화합물 형태로 변했는지 확인하기 위해 Mn 2p 영역의 XPS data를 비교해보았다.

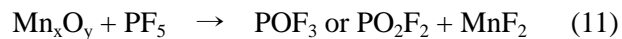
Fig 20은 세 개의 reference 물질과 11일, 14일 고온 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 Mn 2p orbital 영역의 XPS data이다. 우선 reference data인  $\lambda\text{-MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ 에 대한 XPS spectrum을 비교해보았다.  $\lambda\text{-MnO}_2$ 의 Mn-O 결합에 대한 binding energy는 643.2 eV로  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 641.9 eV 보다 더 큰 값을 갖는다. 그 이유는  $\lambda\text{-MnO}_2$ 를 구성하는 Mn 이온의 산화수는 4인 반면,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 는 3가의 Mn 이온으로 이루어져있다. 이때 Mn 이온의 산화수가 높을수록 O 이온과

강하게 결합하기 때문에 더 큰 binding energy를 가지게 된다. 그런데  $\text{MnF}_2$ 의 경우 Mn 이온의 산화수가 2임에도 불구하고 644.0 eV의 가장 큰 binding energy를 가진다. 이는 Mn 이온과 F 이온의 결합 강도가 O 이온과의 결합 보다 훨씬 강하기 때문이다.[64, 65]

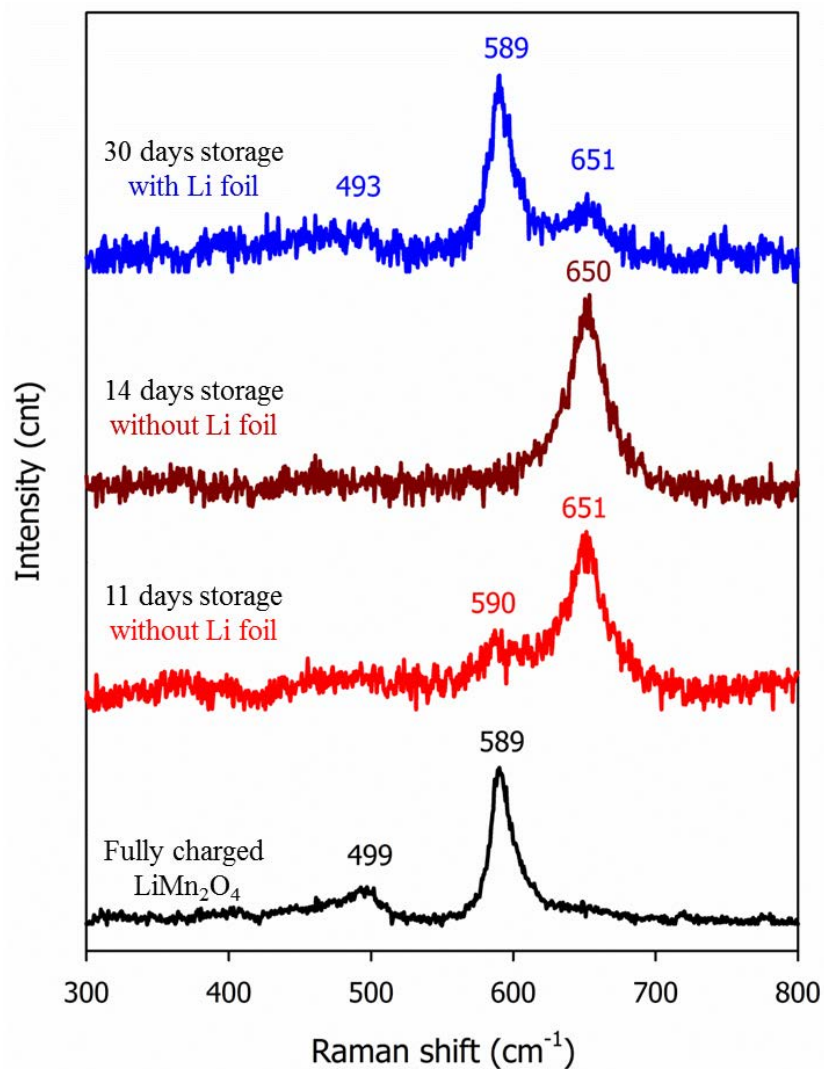
이를 바탕으로 14일 보관 전극의 XPS spectra를 비교해보면 uppermost 표면 영역 (etching time = 0, 20 sec)의 Mn 2p peak이 상대적으로 내부 영역 (etching time = 500, 1200 sec)의 Mn 2p peak보다 큰 binding energy에서 나타나고 있다. 이때 uppermost 표면 영역의 Mn 2p peak의 binding energy는  $\text{MnF}_2$ 의 그것과 일치하며, 이는 14일간 고온에서 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 최외곽 표면은  $\text{MnF}_2$ 로 덮여있음을 의미한다.

같은 경향성을 Fig 21에서도 관찰할 수 있다. Fig 21은 보관 전  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극과 Li foil 상대 전극 없이 고온에서 2일, 11일, 14일 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 Mn 2p orbital 영역의 XPS data이다. 모든 data는 uppermost 표면 영역만을 나타내었다. 이때도 14일 보관 전극의 Mn 2p peak만이 높은 binding energy에서 관찰된다. 즉, 14일 보관 전극의 최외곽 표면만이  $\text{MnF}_2$ 로 덮여있다는 사실을 다시 확인할 수 있다.

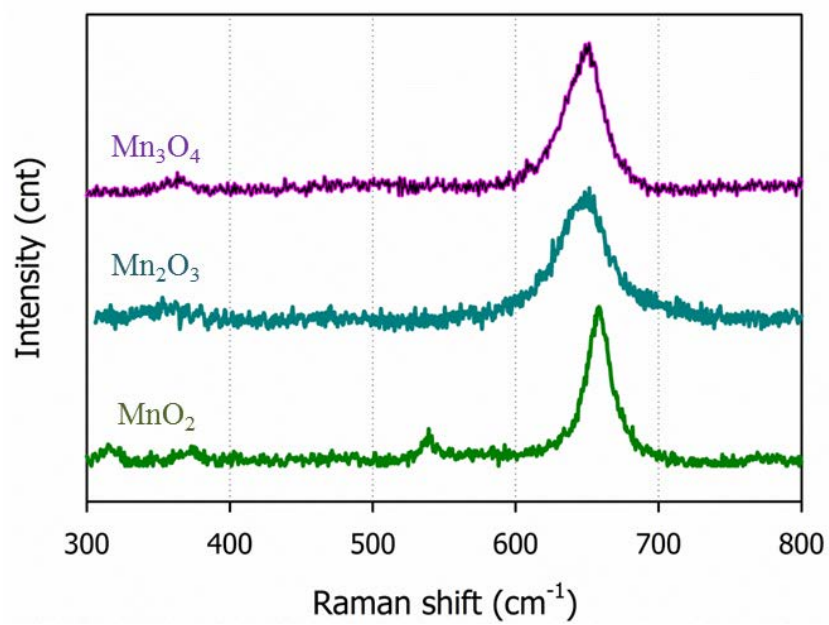
이 결과를 바탕으로 하면, Fig 19의 14일 보관 전극 표면에서 Mn-O 결합이 나타나지 않는 현상도 쉽게 설명이 가능하다. 전해질 속으로 용출된 Mn 이온이 산화물 형태로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 재전착 되더라도 추가적인 전해질과의 부반응을 통해  $\text{MnF}_2$ 로 변했기 때문에 14일 보관 전극의 uppermost 표면 영역에서는 Mn-O 결합이 아닌 Mn-F가 존재하게 된다. 이러한 현상에 대해 다음과 같은 반응식(11)을 생각해볼 수 있다.[37]



이때 14일 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에  $\text{MnF}_2$  층이 생성되었다는 사실은 전기화학적으로 매우 큰 의미를 갖는다.  $\text{MnF}_2$ 는  $\text{LiF}$ 와 같이  $\text{Li ion}$ 의 전달에 있어서 큰 저항을 가지는 물질로 알려져 있기 때문이다.[36, 37, 66] 따라서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 표면이  $\text{MnF}_2$ 로 덮여있을 경우 표면 피막 저항이 크게 증가하게 된다. 앞선 전기화학 분석 결과로부터  $\text{Li foil}$  상대 전극 없이 14일간 보관한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 고온 퇴화 원인은 급격한 전극 저항 증가라는 사실을 확인할 수 있었다. 이때 전극 저항 증가의 가장 큰 요인이 피막 저항의 증가라는 impedance 분석 결과를 바탕으로 할 때, 입자 표면에 생성되는  $\text{MnF}_2$  피막 물질이 고온 보관 수명을 악화시키는 주요 원인이라는 결론을 내릴 수 있다.

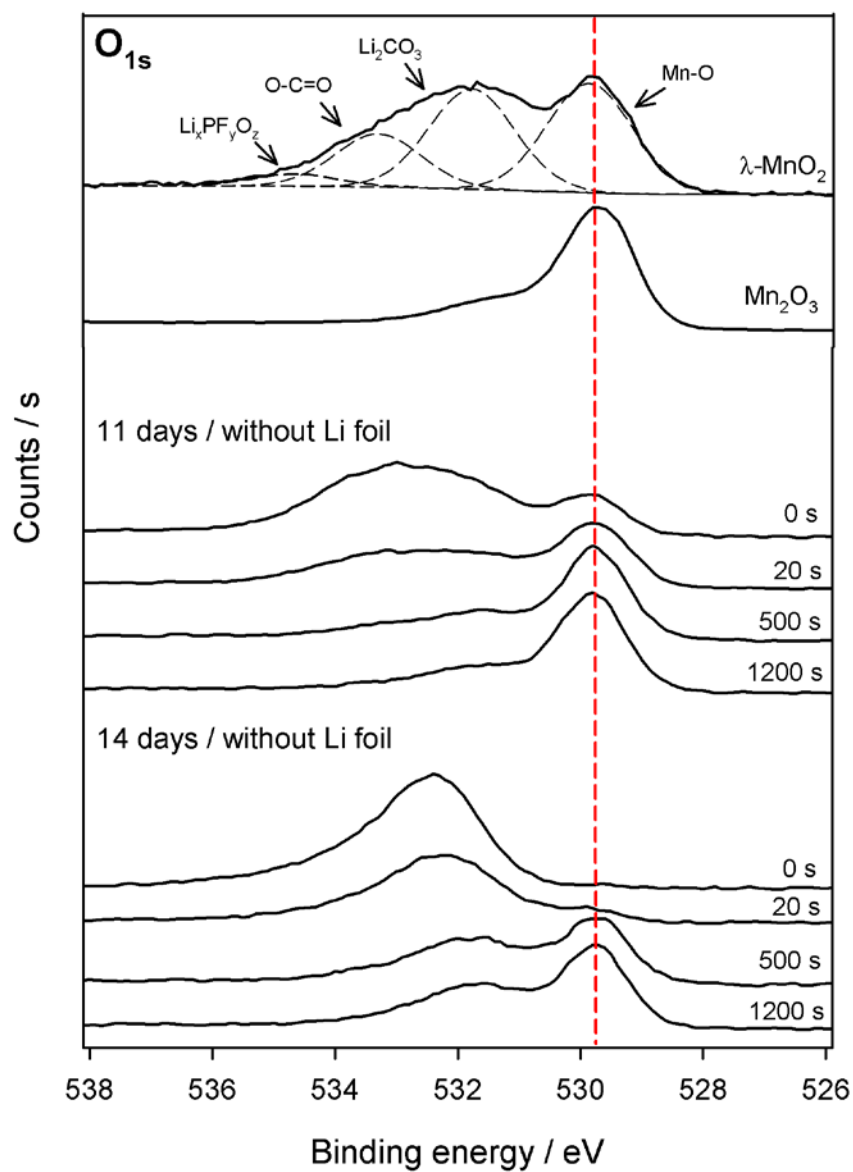


**Figure 17.** Raman spectra of fully charged  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes stored at  $60^\circ\text{C}$  in electrolyte with/without Li foil. The storage condition is indicated in the inset.

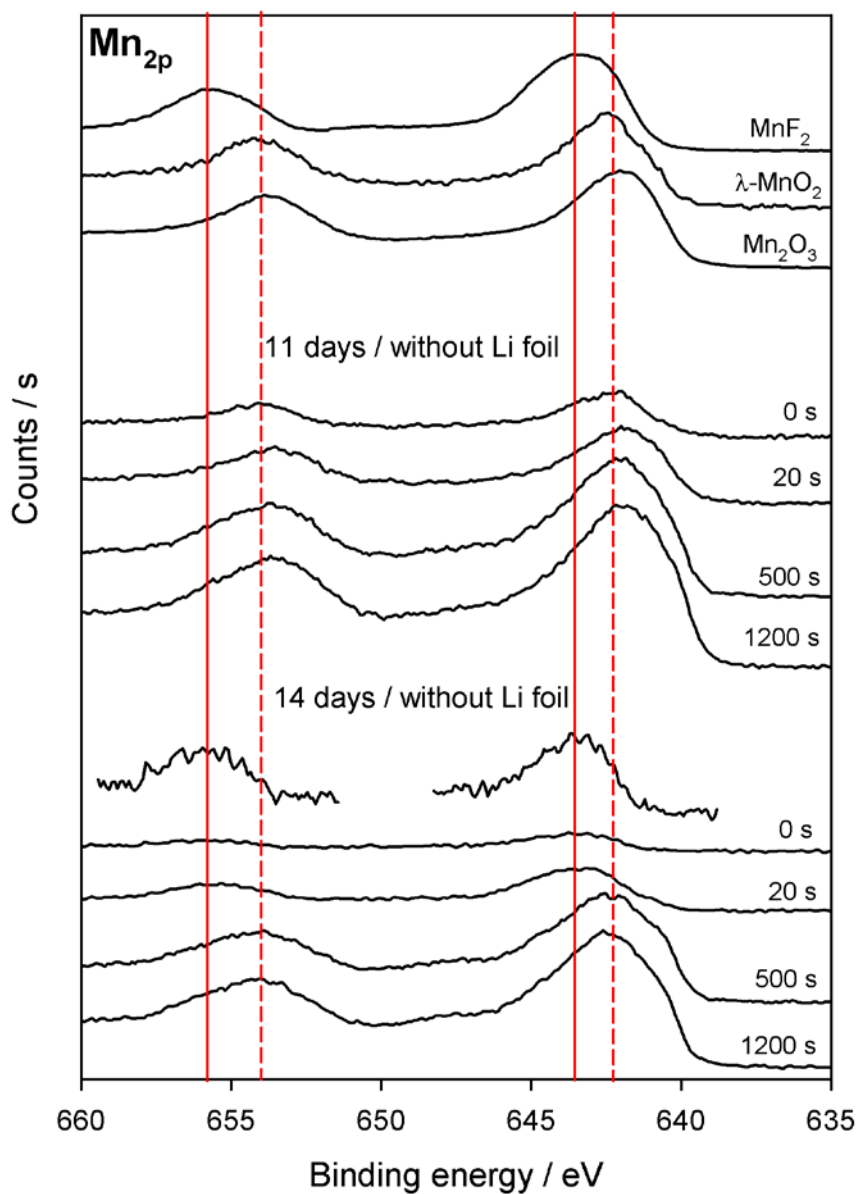


**Figure 18.** Raman spectra of MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder

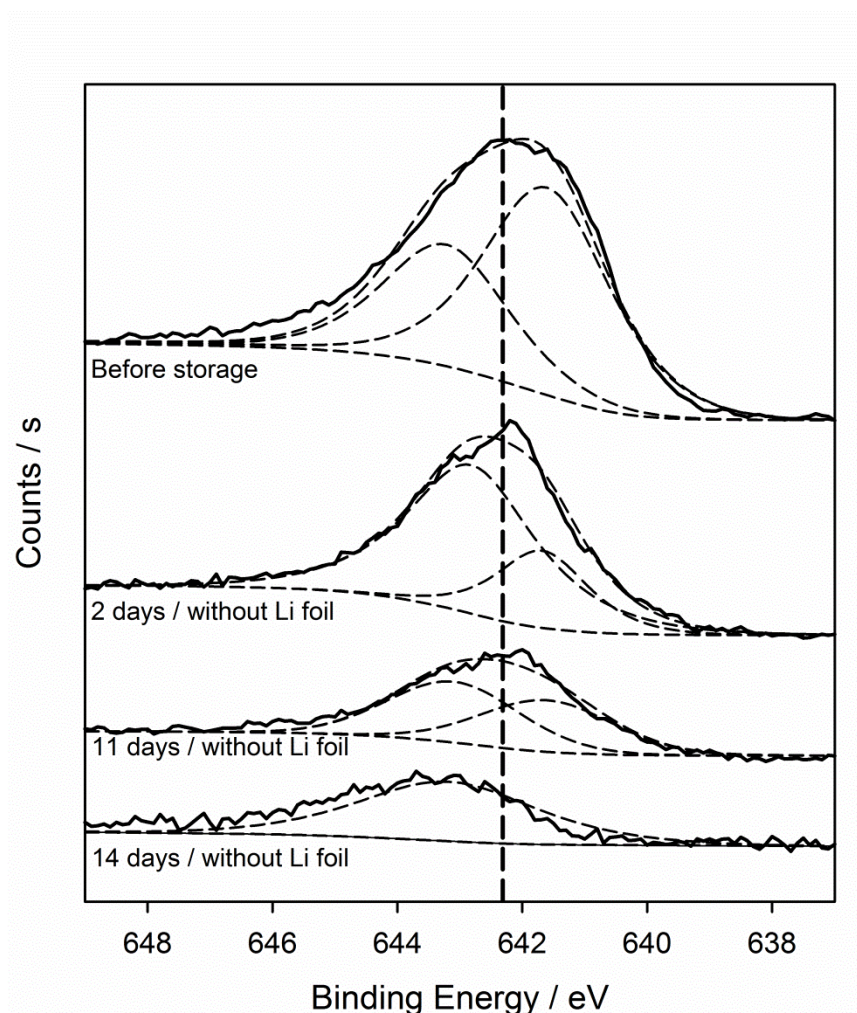




**Figure 19.** The depth-profiling  $O_{1s}$  XPS data obtained from the stored LMO electrodes. The spectra for two references are shown at the top. The etching time is shown in the inset.



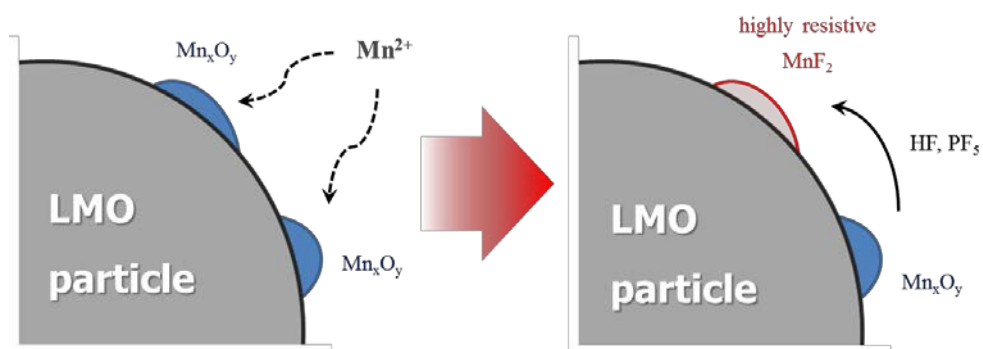
**Figure 20.** The depth-profiling Mn<sub>2p</sub> XPS data obtained from the stored LMO electrodes. The spectra for three references are shown at the top. The etching time is shown in the inset. The magnified spectrum for 0 s is given in the inset.



**Figure 21.** The Mn<sub>2p</sub> XPS data obtained from the stored LMO electrodes. The storage condition is indicated in the inset. The etching time is 0 sec.

### 3. 1. 5. Mn 화합물 재전착으로 인한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 퇴화 거동

고온 보관 중에 용출된 Mn 이온의 재전착 현상과 재전착 된 Mn 화합물이 스핀넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 정리하면 다음과 같다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극을 고온 전해질에 보관할 경우, 전해질 분해로 인해 생성된 HF에 의해 Mn 이온 용출 (Mn ion dissolution) 현상이 발생하게 된다. 이때 Li foil 상대 전극을 함께 보관한 경우 용출된 2가의 Mn 이온은 상대전극으로 이동해 Mn 금속 형태로 환원되게 된다. 하지만 Li foil 상대 전극이 없을 경우에는 Mn 이온이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 쪽으로 이동하여 입자 표면에 Mn 산화물 형태로 재전착 (re-deposition)된다. 재전착 된 Mn 산화물은 전해질 분해로 인해 생성된  $\text{PF}_5$  혹은 HF와 반응하여 입자 표면에  $\text{MnF}_2$ 를 생성시킨다. 이때 생성된  $\text{MnF}_2$ 는 피막 저항을 크게 증가시켜 최종적으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전지의 큰 polarization을 유도한다. 그 결과 고온 보관을 거친  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전지는 과전압 증가로 인한 용량 퇴화 현상을 겪게 된다. 위와 같은 일련의 고온 퇴화 메커니즘을 Fig 22의 Schematic description으로 정리하였다.



**Figure 22.** Schematic description for the mechanism of re-deposition of manganese species on spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particle.

### 3. 2. Al 도핑으로 인한 피막 조성 변화가 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향

#### 3. 2. 1. Al 도핑의 이점

스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 물질은 가격, 출력, 안정성 및 안전성의 측면에서 많은 장점을 가지고 있지만  $55^\circ\text{C}$  이상의 고온 조건에서 심각한 용량 퇴화 현상을 겪는다는 문제점이 있다. 이러한 고온 수명 문제를 해결하기 위한 다양한 시도가 많은 연구 그룹에서 진행되고 있다. 그 중에서 Mg, Al, Ni, Cr, Ga, La 등과 같은 금속 이온 (metal ion)을 스피넬 구조 속의 Mn 이온 자리 (16d site)에 일부 도핑 (doping) 할 경우, 고온 성능이 크게 개선 된다는 보고가 다수 존재한다.[40, 67-69] 이때 금속 이온 도핑이 어떠한 원리로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능을 개선시키는 지에 대해서는 다양한 의견이 공존하고 있다. 하지만 가장 일반적으로 받아들여지는 고온 성능 개선의 이유는 다음과 같다. 가장 우선적으로 도핑 이온으로 인한 Jahn-Teller distortion의 억제 효과를 들 수 있다. 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서 발생하는 Jahn-Teller distortion이란,  $\text{MnO}_6$  octahedral 구조에서  $\text{Mn}^{4+}$  이온과 O 이온 사이의 z 축 방향의 결합 거리와  $\text{Mn}^{3+}$  이온과 O 이온간의 결합 거리가 다르기 때문에 발생하는 구조적 뒤틀림 현상이다. 이러한 현상은 스피넬 구조가 안정하게 유지되는 것을 방해하므로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 수명 퇴화에 대한 핵심적인 요인으로 작용한다. [70, 71] 이 Jahn-Teller distortion은 Mn 이온의 평균 산화수가 3.5가 이하일 경우에 매우 심해진다고 알려져 있다.[70] 화학량론적 (stoichiometric)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 50%의  $\text{Mn}^{3+}$  이온과 50%의  $\text{Mn}^{4+}$  이온으로 이루어져있기 때문에

Mn 이온의 평균 산화수는 3.5이다. 하지만 빠른 충방전이 진행될 때는 부분적으로 과방전이 이루어질 수 있기 때문에 Mn 이온의 산화수가 3.5가 이하로 떨어지게 된다. 따라서 Jahn-Teller distortion을 억제하기 위해서는 Mn 이온의 평균 산화수를 3.5 이상으로 올릴 필요가 있다. 이때 금속 이온을 Mn 자리에 일부 도핑하면  $Mn^{3+}$  이온의 비율이 감소하게 되어, Mn 이온의 평균 산화수가 3.5 이상으로 증가하게 된다. 이러한 이유로 인해 금속 이온 도핑은 Jahn-Teller distortion을 억제해주며,  $LiMn_2O_4$ 의 수명 특성을 향상시킨다.[14, 43, 72, 73] 금속 이온 도핑의 다른 효과로는 스핀넬 구조의 안정화를 들 수 있다. Ni, Co, Al을 비롯한 많은 금속 이온은 Mn 이온 보다 격자 구조를 이루고 있는 O 이온과 강한 결합을 형성할 수 있다. 따라서 금속 이온을 도핑한  $LiMn_2O_4$ 는 순수한  $LiMn_2O_4$  보다 작은 격자 상수 (lattice constant,  $a_0$ )를 가지게 된다. 이뿐만 아니라 충방전 시 진행되는 Li 이온의 삽입/탈리에 따른 격자 상수의 변화 ( $\Delta a_0$ ) 역시 금속 이온을 도핑한  $LiMn_2O_4$ 가 순수한  $LiMn_2O_4$  보다 작다고 보고되어 있다.[39, 74, 75] 그 결과 충방전에 따른 스핀넬 구조상의 변화가 최소화 되어 수명 특성의 향상이 이루어진다.

$LiMn_2O_4$ 에 도핑하는 금속 이온 중에서 Al은 특히 선호되는 원소인데, Al 이온을 도핑 할 경우  $LiMn_2O_4$ 의 고온 성능이 크게 향상되기 때문이다. Al 이온 도핑만이 가지는 장점 중 하나는 Mn 이온 자리에 쉽게 도핑 된다는 점이다.  $Al^{3+}$  이온의 이온 반경은 0.057 nm로  $Mn^{3+}$  이온의 이온 반경인 0.066 nm와 매우 유사하다. 따라서 Al 이온은 상대적으로 쉽게 Mn 이온이 있는 16d site에 치환되어 도핑 효과를 발현할 수 있다.[42, 76, 77] 또한 Al 이온은 O 이온과 특히 강한 화학 결합을 이루는 것으로 알려져 있다. 따라서 앞서

설명한 격자 상수 ( $a_0$ ) 및 격자 상수의 변화 ( $\Delta a_0$ )를 최소화 할 수 있으며, 이로 인해 스피넬 구조의 안정성을 크게 향상 시킨다.[14, 38, 39, 41, 43]

하지만 Al 이온이 도핑 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 우수한 고온 수명 특성을 구조 안정화 효과만으로 모두 설명하는 데는 한계가 있다.[77] 본 연구에서는 구조 안정화 측면이 아닌 표면 피막의 측면에서 Al 이온 도핑의 효과를 살펴보았다. 이를 위해 Al 이온이 도핑 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample (Al doped LMO)과 금속 이온을 전혀 도핑하지 않은 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample (un-doped LMO)의 비교 분석을 주로 시행하였다. 특히, 고온 보관을 거친  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 피막 조성을 XPS를 통해 분석하여 도핑 된 Al 이온이 피막 구성에 어떠한 영향을 미치는지 확인했다.



### 3. 2. 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 전극과 전지의 조성은 기본적으로 2.1.1. 절에서 소개한 내용과 동일하다. 이때 Al 이온이 도핑 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample을 Al-doped LMO, 금속 이온이 도핑 되지 않은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample을 un-doped LMO로 명명하였다. Al doped LMO의 경우 Al 이온이 Li 이온 대비 0.08 mol. ratio 만큼 도핑 된 상용화  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  제품 (Nikki Co.)을 활물질로 사용하였고, un-doped LMO는 화학량론적 (stoichiometric)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  제품 (Aldrich Chem. Co.)을 구매하여 활물질로 사용했다. 상온 ( $25^\circ\text{C}$ ) 및 고온 ( $60^\circ\text{C}$ ) 사이클 특성 분석을 위해서 Fig 1과 같은 2032-type 코인 전지를 사용했다. 전지의 충전은 정전류 정전압 (CCCV) 방법으로 이루어졌고, 방전은 정전류 (CC) 방법을 사용했다. 이때 전압 범위는 3.0 ~ 4.3 V 이며, 정전류 밀도는  $20 \text{ mA g}^{-1}$  (0.2C rate)이다.

고온 보관 실험은 Fig 2와 같은 보관용 sample을 제작하여 진행되었다. 보관 실험에 사용한 전해질은 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  염이 녹아있는 EC : EMC = 3 : 7 (vol. ratio) 용액이며, 보관 전극 3개당 20 ml의 전해질을 사용했다. 보관 실험에 사용된 전극은 상온에서 3 사이클의 formation step을 진행한 뒤, 완전히 충전된 상태 (SOC 100)로 만들어 주었다. 보관 시간은 14일로 고정했다. 이때 활물질을 제외한 모든 보관 조건을 동일하게 유지하여, 도핑 이온이 고온 보관 성능 미치는 영향을 파악했다.

제올라이트 (zeolite,  $\text{M}^{n/2+} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 부착 실험의 경우 제올라이트를 부착하기 전의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample을 bare LMO, 제올라이트를 입자 표면에 부착시킨  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sample을 zeolite attached LMO로 명명했다. 이때 bare LMO의 경우 상용화 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  제품 (CAU univ.)을 활물질로 사용하였고, zeolite

attached LMO는 bare LMO powder에 Y 제올라이트 (Aldrich Chem. Co.)를 전체 질량의 5 wt. %만큼 혼합한 뒤, 500℃에서 calcination하여 활물질로 사용하였다. 고온 사이클 조건은 위와 동일하다.

### 3. 2. 3. Al 이온이 도핑 된 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온에서의 전기화학적 성능

우선 Al 이온이 도핑 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극이 고온 조건에서 어떠한 전기화학적 성능을 보여주는지 확인해 보았다. Fig 23은 un-doped LMO/Li 반쪽 전지와 Al-doped LMO/Li 반쪽 전지의 고온 (60℃) 사이클-용량 그래프이다. 이때 전류 밀도는  $20 \text{ mA g}^{-1}$  (0.2C rate)으로 동일하다. 80 사이클을 기준으로 할 때, un-doped LMO는 68%의 retention을 보이지만 Al-doped LMO의 retention은 98.8%로 훨씬 우수한 고온 수명 특성을 발현한다. 이는 Al 이온 도핑이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 고온 성능을 향상시킨다는 기존 연구에 잘 부합하는 결과이다.[41, 42, 76, 77]

이어서 Al 이온이 도핑 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 고온 보관 특성을 확인해 보았다. 고온 보관 전과 후의 두 sample (un-doped LMO, Al-doped LMO)에 대한 용량-전압 곡선을 Fig 24에 나타내었다. Fig 24 (a)는 고온 보관전의 formation 단계에 대한 용량-전압 그래프 (voltage profiles)이다. 상온 (25℃) formation 단계에서 Al-doped LMO의 방전 (lithiation) 용량은  $108.4 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 un-doped LMO의 방전 용량 ( $111.3 \text{ mAh g}^{-1}$ )에 비해 조금 작게 나타난다. 이는 Al-doped LMO의 경우 용량을 발현하는  $\text{Mn}^{3+}$  이온의 일부를 inactive한  $\text{Al}^{3+}$  이온으로 치환했기 때문이다. Fig 24 (b)에서 고온 보관 후의 두 sample에 대한

voltage profiles을 확인할 수 있다. Fig 24에서 크게 두 가지의 중요한 특성을 확인할 수 있다. 첫째는 고온 보관 수명 역시 Al-doped LMO가 더 우수한 성능을 보인다는 점이다. 고온 보관 후 Al-doped LMO는  $100.0 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 방전 용량을 나타내는데, 이는 보관 전의 용량 ( $108.4 \text{ mAh g}^{-1}$ )과 거의 유사하다. 반면에 un-doped LMO의 보관 후 방전 용량은  $77.3 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 보관 전의 용량 ( $111.3 \text{ mAh g}^{-1}$ )에 비해 크게 감소했다. 고온 보관 시 발생하는 용량 퇴화 현상은 Mn 이온 용출과 큰 관련이 있다. Mn 이온 용출은 활물질 손실뿐만 아니라 추가적인 퇴화 거동을 유발하기 때문이다.[2, 18, 19, 22, 30] 따라서 두 sample을 고온 보관 했을 때의 Mn 이온 용출량을 비교해 보았다. Mn 이온 용출량은 ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, OPTIMA 4300DV, Perkin-Elmer)를 통해 측정했다. 보관 조건이 동일했을 때, Mn 이온 용출량은 un-doped LMO의 경우가  $144 \text{ ppm}$  (parts per million)으로 Al-doped LMO의  $56 \text{ ppm}$ 보다 훨씬 크게 나타났다. 즉, 고온 보관중의 심각한 Mn 이온 용출 현상은 un-doped LMO의 용량 퇴화의 원인으로 작용했을 것이다.

Fig 24에서 확인할 수 있는 또 다른 특이한 현상은 Al-doped LMO가 고온 보관 후 더 우수한 용량을 발현했음에도 불구하고 오히려 과전압은 더 크게 나타난다는 점이다. 고온 보관 전인 Fig 24 (a)에서는 두 sample이 용량을 발현하는 전압 영역이 거의 유사하다. 하지만 고온 보관 후의 voltage profile인 Fig 24 (b)를 보면 Al-doped LMO의 경우가 un-doped LMO보다 더 큰 과전압 거동을 보인다. 이러한 보관 전후에 따른 과전압 변화 거동을 더욱 확실히 비교하기 위해서 differential capacity plot을 도시하여 확인해보았다.

Fig 25는 Fig 24의 방전 (lithiation) 전압-용량 곡선에 대한 differential capacity vs. voltage ( $dQ/dV$ ) plot이다. Fig 25에서 나타나는 2개의 peak은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 방전 (lithiation) 반응에서 유래한다.[78] 이때  $dQ/dV$  plot에서 peak의 면적은 총 방전 용량을 나타내며, peak의 위치는 방전 반응이 일어나는 전압 영역을 의미한다. 우선 un-doped LMO의  $dQ/dV$  plot의 변화를 살펴보면, 보관 전 (Fig 25 (a))에 비해 보관 후 (Fig 25 (b))의 경우 differential lithiation capacity에 대한 peak intensity가 크게 감소하였음을 관찰할 수 있다. 이는 고온 보관 중에 용량의 손실이 많이 발생했다는 것을 의미한다. 그러나 보관 전후에 따른 방전 반응의 peak 위치는 크게 변하지 않았다. (보관 전: 4.10, 3.93 V, 보관 후: 4.04, 3.89 V)

반면, Al-doped LMO의 경우 Fig 25 (a)와 Fig 25 (b)에서 peak intensity의 차이는 그리 크지 않다. 즉, Al-doped LMO는 고온 보관에 따른 용량 손실이 매우 작았다는 것을 다시 확인할 수 있다. 하지만 peak의 위치 변화는 un-doped LMO 보다 훨씬 크게 발생하고 있는데, 보관 전 (Fig 25 (a))에 4.10 V와 3.93 V에 나타나던 방전 peak이 보관 후 (Fig 25 (b))에는 3.91 V와 3.78 V의 더 낮은 전압 영역에서 나타나고 있다. 이는 고온 보관 시 Al-doped LMO가 un-doped LMO보다 더 큰 과전압 증가 현상을 보인다는 결론에 잘 부합하는 결과이다.

이러한 결과를 impedance data에서도 확인할 수 있다. Fig 25 (b)의 inset 이미지는 고온 보관을 거친 두 sample에 대한 impedance 결과이다. 여기에서 Al-doped LMO의 피막 저항 값이 un-doped LMO보다 더 크게 나타나고 있으며, 이러한 큰 피막 저항은 Al-doped LMO의 과전압의 원인으로 작용했을 것

이다. 일반적인 전기화학적 거동을 고려해보면, 전극의 과전압이 클수록 충방전 조건에서의 전압 cut-off에 빨리 도달하기 때문에 발현하는 용량은 작아지게 된다. 그럼에도 불구하고 더 큰 과전압을 보이는 Al-doped LMO가 un-doped LMO 보다 고온에서 용량 손실이 더 적었다는 사실은 매우 흥미로운 결과이다.

이러한 현상이 발생하는 이유에 대해 다음과 같은 가정을 생각해 볼 수 있다. Al-doped LMO는 고온 보관 시 Mn 이온 용출량 및 방전 용량 감소 모두가 un-doped LMO보다 작게 측정되었다. 즉, 같은 조건의 고온 보관을 진행했더라도 Al-doped LMO의 활물질이 더 안정하게 유지되었다는 것을 의미한다. 이때 고온에서의 Mn 이온 용출은 주로 전해질의 분해로 인해 생성되는 HF에 의해 발생(2)하기 때문에 Al-doped LMO의 활물질은 HF에 의한 공격을 적게 받았다는 결론을 내릴 수 있다. 앞선 impedance 분석 결과로부터 Al-doped LMO의 과전압이 un-doped LMO보다 더 크게 나타나는 이유는 Al-doped LMO의 피막 저항이 더 크기 때문이었다. 이때 Al-doped LMO의 표면 피막이 저항은 더 크지만 HF에 의한 활물질 공격을 막아주는 효과(protecting effect)를 가지고 있다면 이러한 전기화학 특성 결과를 모두 설명할 수 있다. 이러한 가정을 Fig 26의 schematic description으로 정리하였다.

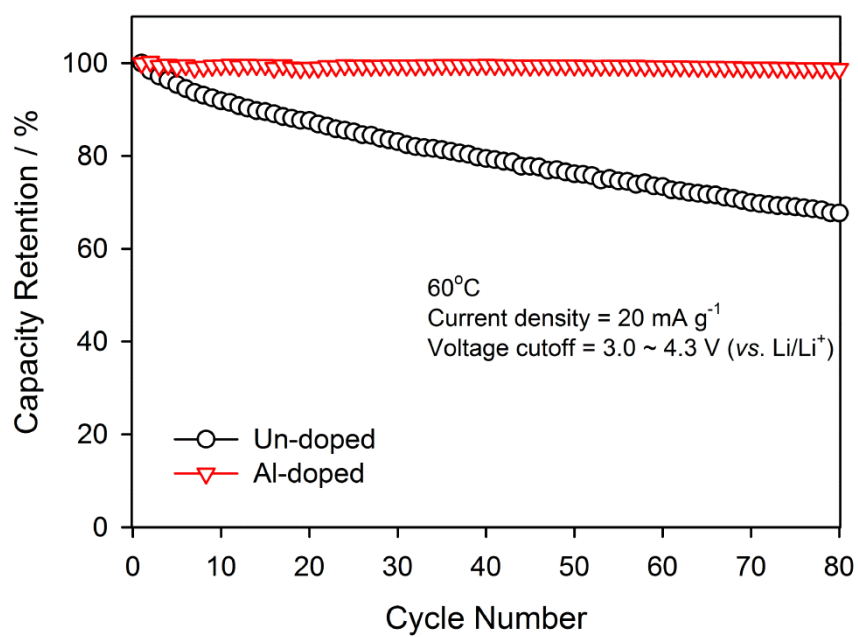
가정의 검증을 위해 우선 Al-doped LMO의 내부 활물질이 더 안정하게 유지되었다는 것을 전기화학적인 실험 방법을 통해 확인해 보았다. Fig 27 (a)는 고온 보관 후의 두 sample에 대해 전류 밀도를  $2 \text{ mA g}^{-1}$  (0.02C rate)로 감소시켜 측정한 용량-전압 그래프이다.  $2 \text{ mA g}^{-1}$ 의 전류 밀도 조건에서 un-doped LMO는  $89.4 \text{ mAh g}^{-1}$ , Al-doped LMO는  $101.8 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 방전 용량을 발현하였

다. 전류 밀도를 매우 작게 유지할 경우  $iR$  drop이 크게 감소하기 때문에 과전압에 의한 용량 퇴화 현상이 상당 부분 상쇄된다. 따라서 이때 발현하는 가역 용량은 내부 활물질이 얼마나 안정하게 유지되었는가를 나타내는 척도로 활용할 수 있다. 이때 Al-doped LMO의 방전 용량이 un-doped LMO보다 우수하기 때문에 Al-doped LMO의 내부 활물질이 더 안정하게 유지되었다는 결론을 내릴 수 있다.

또한 Fig 27 (a)의 방전 voltage profiles을 비교했을 때, un-doped LMO에만 3.2 V 영역에 평탄전위구간 (voltage plateau)이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이 3.2 V voltage plateau는  $dQ/dV$  plot을 통해 더 쉽게 판별할 수 있다. Fig 27 (b)는 Fig 27 (a)의 방전 (lithiation) 전압-용량 곡선에 대한 differential capacity vs. voltage ( $dQ/dV$ ) plot이다. 3.0 ~ 4.0 V 영역을 확대해놓은 inset 이미지를 보면 un-doped LMO에만 추가적인 방전 peak이 나타나 있다. 이 추가적인 방전 peak은 3.2 V에서 나타나기 때문에 Fig 27 (a)의 3.2 V voltage plateau에서 유래했다는 것을 알 수 있다. 기존의 보고들에서 3.2 V voltage plateau의 발생은 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 oxygen deficient 구조 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.6}$ )가 생성되었을 경우 나타나는 특징적인 거동인 것으로 알려져 있다.[59, 79, 80] 이때 oxygen deficient 구조는 가역적인 Li 이온의 삽입/탈리를 방해하기 때문에 이러한 상이 생성될 경우 고온 성능이 크게 악화된다.[60, 80] 따라서 un-doped LMO의 고온 보관 성능이 Al-doped LMO보다 뒤떨어지는 이유를 이러한 oxygen deficient 구조의 생성 때문으로 볼 수 있다. 한편 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서 이러한 oxygen deficient 구조는 Mn 이온 용출이 매우 심각할 경우 생성될 수 있다고 알려져 있다.[19] 따라서 Fig 27 (b)의 결과는 un-doped LMO에서 더 많은 Mn 이

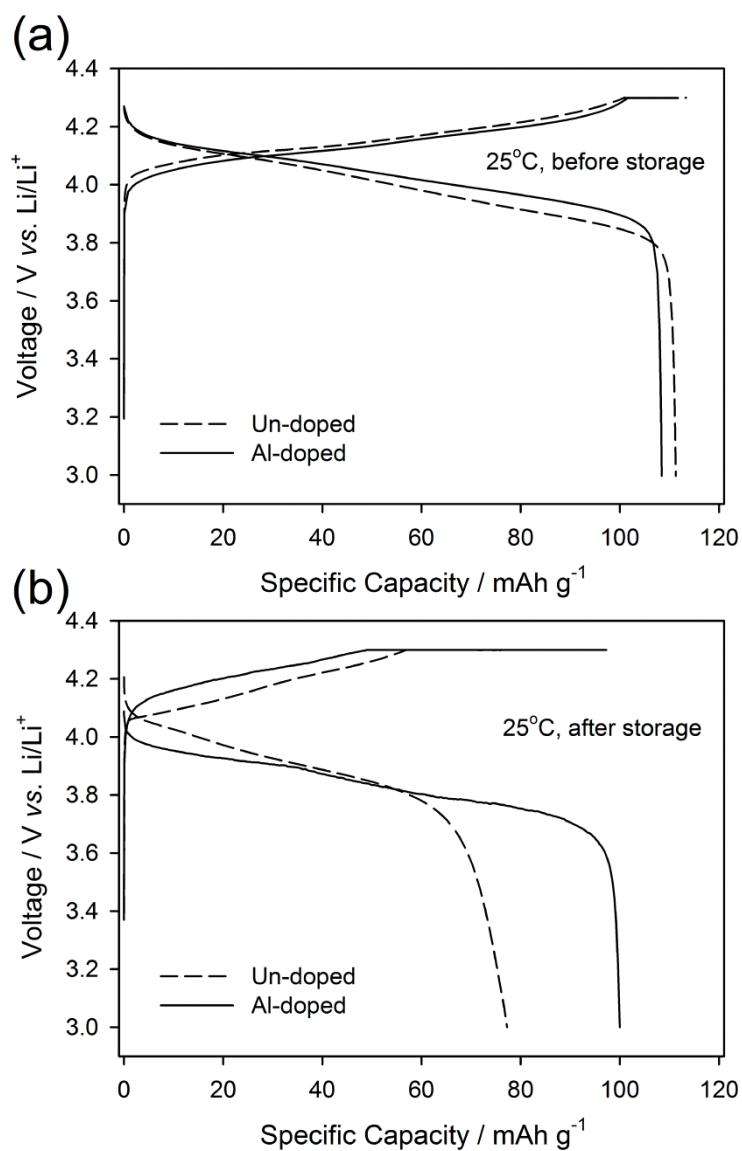
온 용출이 이루어졌다는 것을 의미하고, 이는 앞선 ICP-AES로 확인한 Mn 이온 용출량 분석 결과와도 잘 부합된다.

결론적으로 un-doped LMO에만 oxygen deficient 구조가 생성되는 이유는 un-doped LMO가 고온 보관 시 HF에 의한 활물질 공격을 Al-doped LMO보다 많이 받았기 때문이라고 볼 수 있다. 이를 바꾸어 말하면 Al-doped LMO는 보관 조건이 동일했음에 불구하고 HF에 의한 활물질 공격을 상대적으로 적게 받았다는 것을 의미한다. 이 현상에 대한 원인이 정말 Fig 26의 가정처럼 Al-doped LMO의 표면 피막이 HF의 공격을 막아주는 보호 피막 (protection film)의 효과를 가지고 있기 때문인지 XPS 분석을 통해 확인해 보았다.

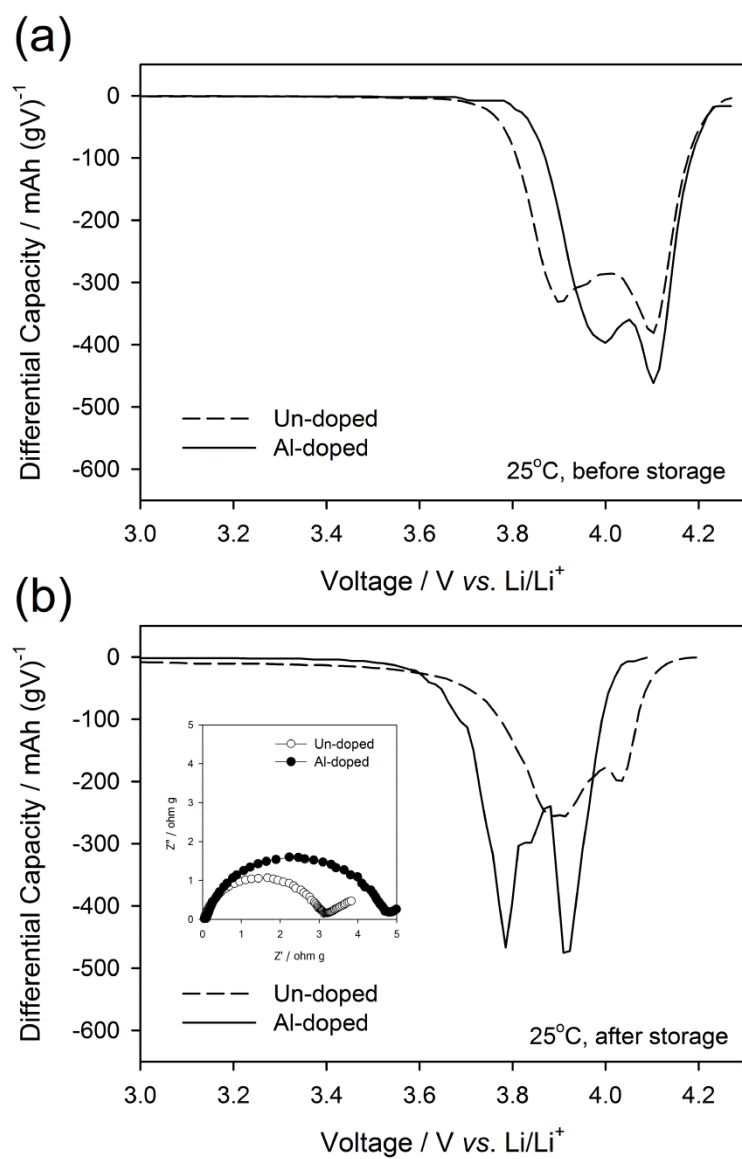


**Figure 23.** The discharge (lithiation) capacity retention delivered by Li/un-doped LMO and Li/Al-doped LMO cell at an high temperature (60 °C).

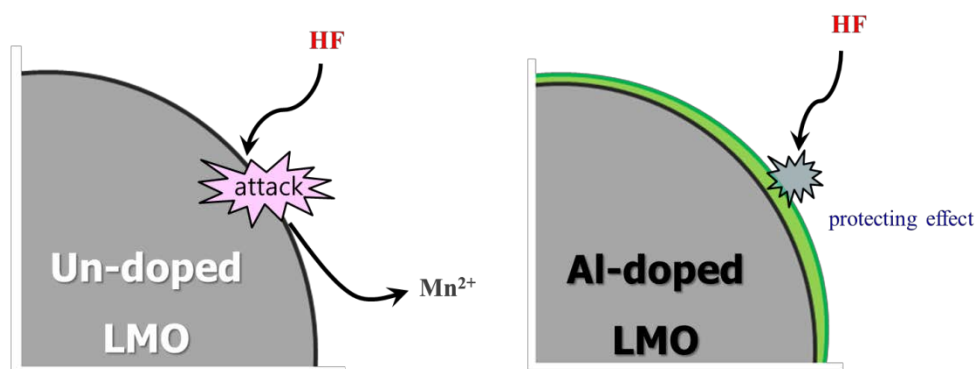




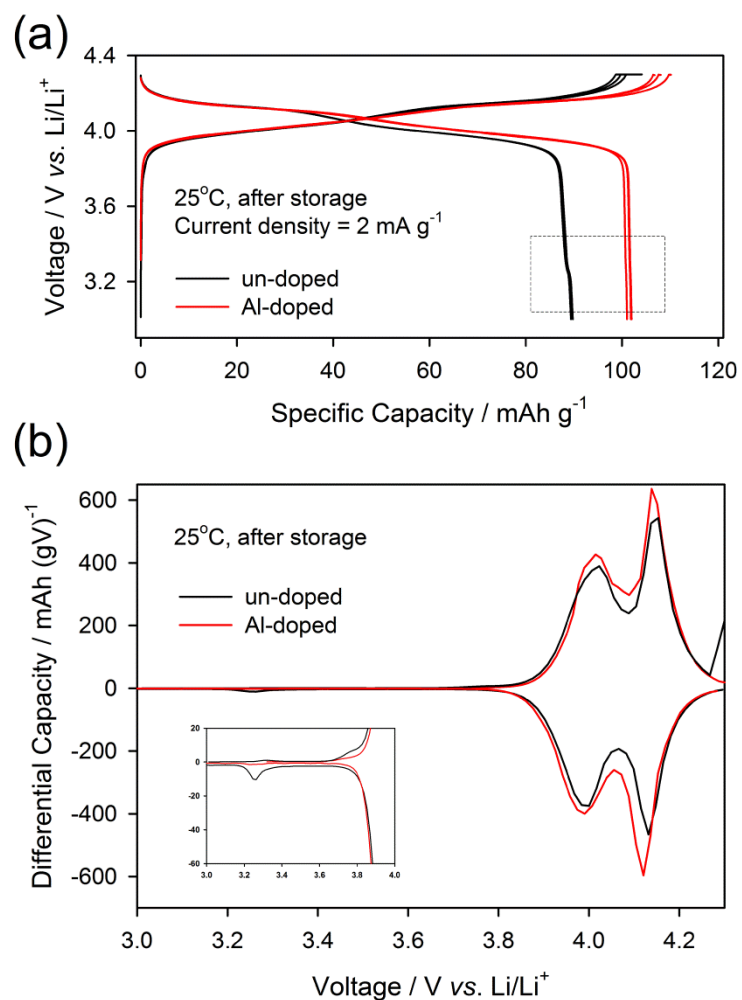
**Figure 24.** The room temperature (25°C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from two Li/LMO cells: (a) before storage and (b) after storage for 14 days at 60°C. Current density = 20 mA g<sup>-1</sup>. Voltage cutoff = 3.0 ~ 4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).



**Figure 25.** The differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots derived from the discharge voltage profiles in Fig. 24: (a) before storage and (b) after storage for 14 days at 60 °C. The impedance data obtained from two LMO electrodes after the storage are provided in the inset.



**Figure 26.** Schematic description for the failure mechanism of un-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particle.



**Figure 27.** (a) The room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) galvanostatic charge/discharge voltage profiles of the  $\text{Li/LiMn}_2\text{O}_4$  cells after storage for 14 days at elevated temperature ( $60^\circ\text{C}$ ). Current density =  $2 \text{ mA g}^{-1}$ . Voltage cutoff =  $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ). (b) The differential capacity plots derived from galvanostatic charge/discharge voltage profiles shown in Fig. 27(a).

### 3. 2. 4. Al 도핑으로 인한 피막 조성 변화

Fig 28은 고온 (60℃)에서 14일 보관한 Al-doped LMO 전극에 대한 Mn 3s orbital 및 Al 2p orbital 영역의 depth-profiling XPS data이다. 여기서 84 eV와 90 eV의 Mn 3s photoelectron은 활물질인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  혹은 재전착 된 Mn 산화물에 의해서 나타난다.[37, 81] 이 Mn 3s peak은 topmost 표면 영역 (etching time = 0 sec)에서는 거의 보이지 않지만, etching 시간이 증가함에 따라 점차 크게 나타난다. 이는 Al-doped LMO 입자의 topmost 표면 영역이 전해질 부산물로 두껍게 덮여 있거나 Mn 산화물의 재전착 현상이 매우 적었음을 의미한다. 이러한 표면 피막 성분은 etching 시간이 증가함에 따라 제거되기 때문에 점차 활물질인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자가 외부에 드러나게 된다. 반면에 74 ~ 76 eV 영역의 Al 2p peak은 topmost 표면 영역에서 가장 큰 intensity를 보이며, etching 시간이 증가할수록 intensity가 감소되는 경향을 보인다. 이를 통해 Al 화합물이 Al-doped LMO 입자의 topmost 표면 영역을 균일하게 덮어주고 있다는 사실을 확인할 수 있다.

Fig 29는 보관 전과 후의 Al-doped LMO 전극에 대한 Al 2p orbital 영역의 XPS data이다. 두 전극의 XPS data는 Al 2p orbital 영역에서 큰 차이점을 보인다. 보관 전 Al-doped LMO 전극의 표면에는 Al 2p peak이 전혀 존재하지 않지만 보관 후의 전극 표면에는 Al 2p peak이 매우 크게 나타나고 있다. 이는 Fig 28에서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 topmost 표면 영역에 존재하는 Al 화합물은 고온 보관 중에 생성된 피막 성분이라는 것을 의미한다.

Fig 30은 고온 보관 후의 un-doped LMO 전극에 대한 Mn 3s 및 Al 2p orbital 영역의 depth-profiling XPS data이다. Fig 28의 Al-doped LMO 전극에 비해 Fig

30의 un-doped LMO의 topmost 표면 영역에서는 상당히 큰 intensity의 Mn 3s peak이 나타난다. 이러한 Mn 3s peak이 topmost 표면 영역에 나타나는 이유로는 다양한 가능성을 생각해 볼 수 있다. 우선 un-doped LMO의 표면에 전해질 부산물이 아주 얇게 덮여있거나 불균일 (non-uniform)하게 덮여있기 때문에 활물질인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자가 외부에 노출되었을 가능성이 존재한다. 또는 un-doped LMO의 표면에 존재하는 피막 구성 성분의 일부가 고온 조건에서 분해되었거나 전해질로 녹아나갔을 수도 있다. 마지막으로 용출된  $\text{Mn}^{2+}$  이온이 un-doped LMO 입자의 topmost 표면에 Mn 산화물 혹은  $\text{MnF}_2$  형태로 재전착 되었을 가능성도 존재한다. 하지만 이때 표면의 Mn 3s peak이 어떠한 Mn 화합물에 의해 나타났는지 확인하기에는 큰 어려움이 따른다. 그 이유는 앞서 언급한 Mn 화합물들의 binding energy가 매우 유사하므로 아주 정밀한 조건에서의 측정 및 비교가 필요하기 때문이다.[81]

하지만 un-doped LMO의 XPS 결과에서는 이보다 더 중요한 특성을 확인할 수 있는데, topmost 표면 영역 및 내부 영역에도 Al 2p peak이 전혀 관찰되지 않는다는 점이다. 이 차이점은 Fig 28의 Al-doped LMO 입자 표면에 존재하는 Al 화합물을 구성하는 Al 이온이 어디에서 유래했는지 확인할 수 있는 큰 단서가 된다. 실험 과정에서 Al 이온이 생성될 수 있는 부분은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자에 도핑된 Al 이온 혹은 Al 집전체로 한정할 수 있다. 그러나 같은 Al 집전체를 사용한 un-doped LMO의 경우 전혀 Al 2p peak이 관찰되지 않으므로 Al 이온이 집전체에서 유래했을 가능성은 매우 적다. 추가적으로  $\text{LiPF}_6$  염을 전해질에 사용했을 때는 Al 집전체 표면에  $\text{AlF}_3$  (aluminum fluoride)로 구성된 피막이 생성되는데, 이 물질은 집전체의 산화 안정성

(anodic stability)를 크게 향상시켜준다고 보고되어 있다.[82, 83] 따라서  $\text{LiPF}_6$  염을 사용할 경우 Al 집전체의 부식 (corrosion) 현상은 거의 일어나지 않는다.[83]

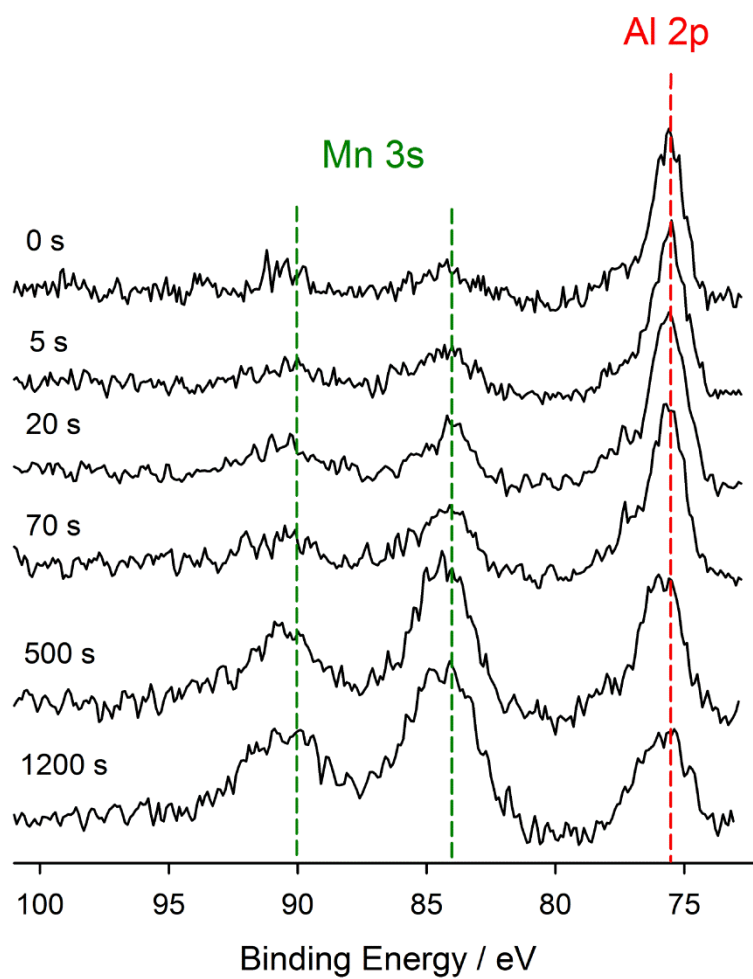
즉, Al-doped LMO 입자 표면에 존재하는 Al 화합물은 도핑 되어있던 Al 이온이 전해질로 용출된 후에 입자 표면에 재전착 되어 형성된 것이라 볼 수 있다. 도핑 된 Al 이온은 스피넬 구조 내에서 Mn 이온과 동일한 자리인 16d site에 존재하기 때문에 Mn 이온과 함께 전해질로 용출될 수 있다.[77, 84] 이렇게 용출 된 Al 이온은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 재전착 되어 표면 피막을 형성하게 된다. 이때 Al 이온이 어떠한 화합물 형태로 입자 표면에 재전착 되었는지 확인하기 위해 상세한 XPS 분석을 시행하였다.

Fig 31은 고온에서 보관한 un-doped LMO와 Al-doped LMO 전극에 대한 C 1s, F 1s, O 1s, Al 2p orbital 영역의 XPS data이다. 모든 XPS spectra는 topmost 표면 영역 (etching time = 0 sec)만을 나타내었다. XPS data의 peak fitting은 Table 1의 binding energy reference를 기준으로 진행했으며, fitting 결과를 각각의 원소에 대해 표시하였다. Fig 31 (a)의 C 1s spectra에서는 두 sample에 큰 차이가 나타나지 않는다. 하지만 F 1s, O 1s, Al 2p spectra에서는 두 전극에서 많은 차이점을 보이며 이를 바탕으로 Al 화합물의 조성을 확인할 수 있다. Fig 31 (b)의 F 1s spectra를 살펴보면 Al-doped LMO 전극은 686.6 eV 영역에서 peak intensity가 더 크게 나타나고 있다. 686.6 eV의 binding energy를 가지는 F 화합물은  $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  혹은  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 이다. 이때 Al-doped LMO 전극에만 Al 화합물이 추가적으로 존재한다는 사실을 바탕으로 할 때, 표면 피막을 형성하고 있는 Al 화합물의 일부는  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 의 조성을 이루고 있음을 확인할 수 있

다. Fig 31 (c)의 O 1s spectra에서도 peak fitting 결과를 바탕으로 Al-doped LMO 전극 표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 가 추가적으로 존재하고 있다는 사실을 확인하였다. 추가적으로 Fig 31 (d)의 Al 2p spectra 역시 표면의 Al 화합물이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 으로 이루어져 있다는 것을 뒷받침한다. 이를 요약하면, 고온 보관을 거친 Al-doped LMO 입자의 표면에는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 의 복합물로 구성된 Al 화합물 피막이 생성된다.

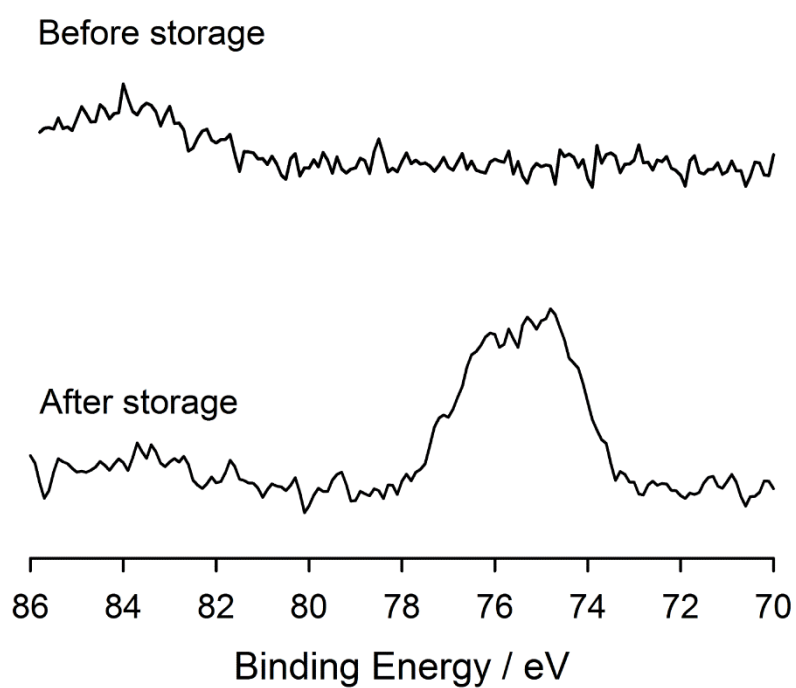


## Al-doped LMO



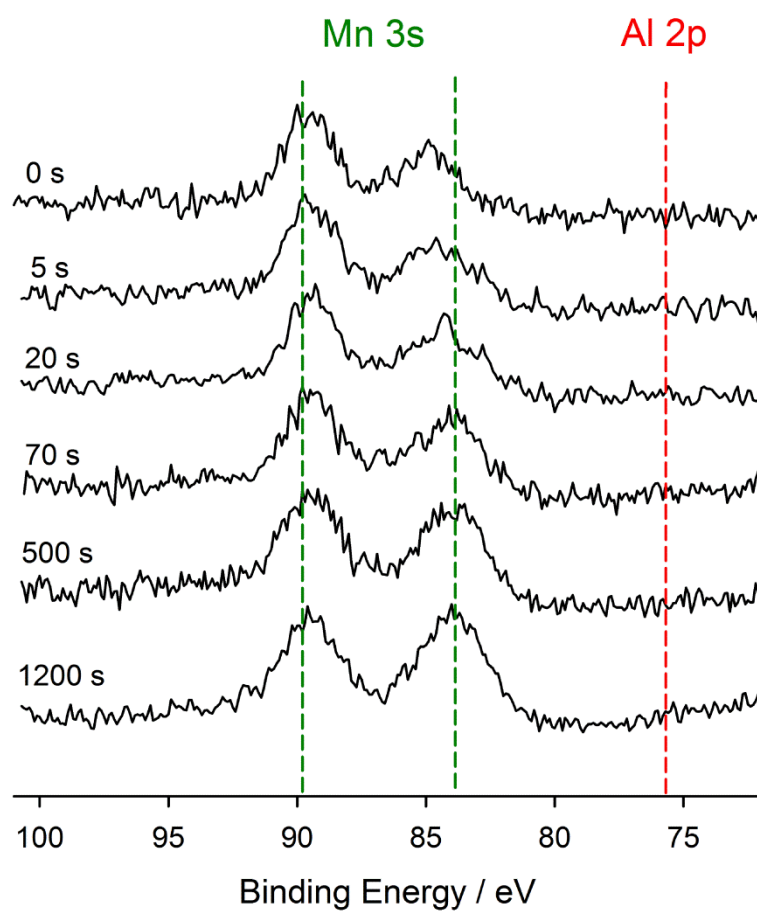
**Figure 28.** The depth-profiling Mn 3s and Al 2p XPS data obtained from the Al-doped LMO electrode after the storage. The etching time is shown in the inset.

## Al-doped LMO

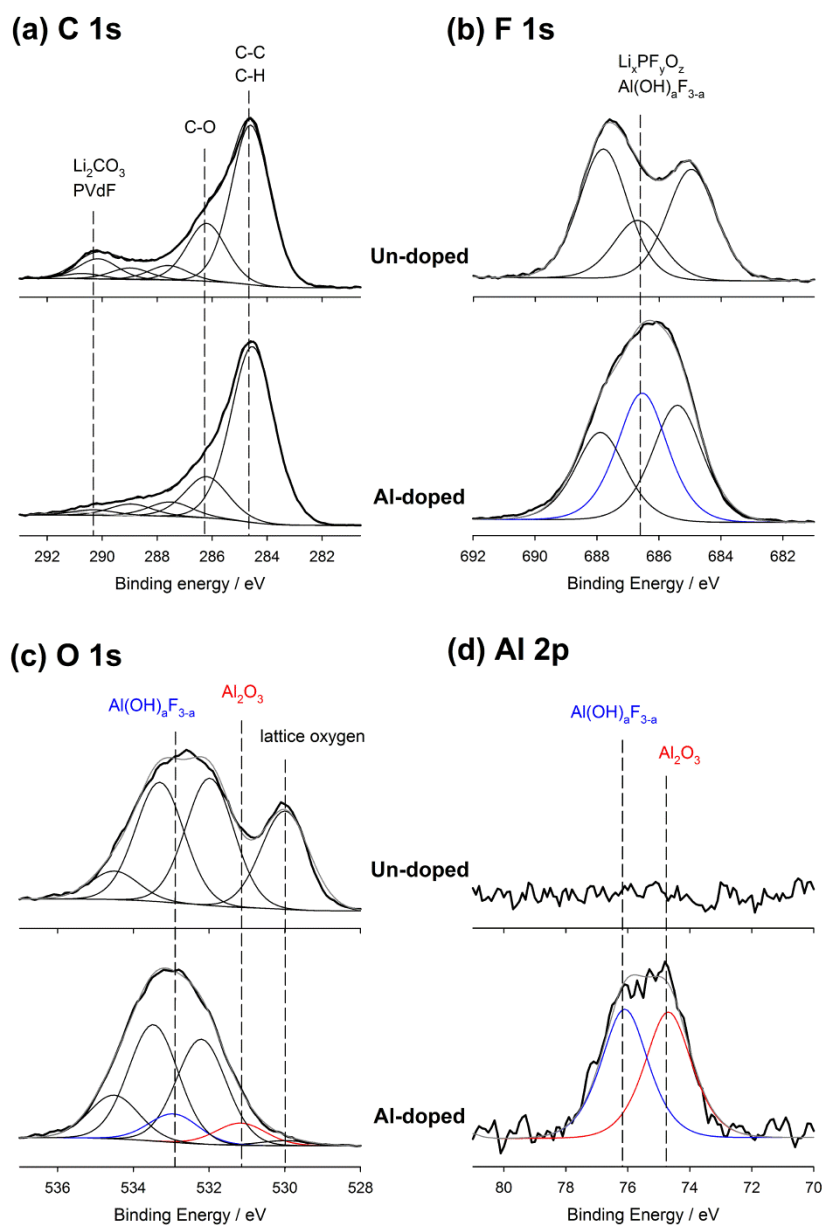


**Figure 29.** The Al 2p XPS spectra obtained from the Al-doped LMO electrode before and after the storage. Etching time = 0 s.

## Un-doped LMO



**Figure 30.** The depth-profiling Mn 3s and Al 2p XPS data obtained from the un-doped LMO electrode after the storage. The etching time is shown in the inset.

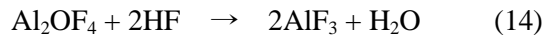
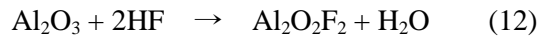


**Figure 31.** The C 1s, F 1s, O 1s, and Al 2p XPS spectra obtained from the un-doped and Al-doped LMO electrodes after the storage. Etching time = 0 s.

### 3. 2. 5. Al 화합물 재전착 현상이 고온 전기화학적 성능에 미치는 영향

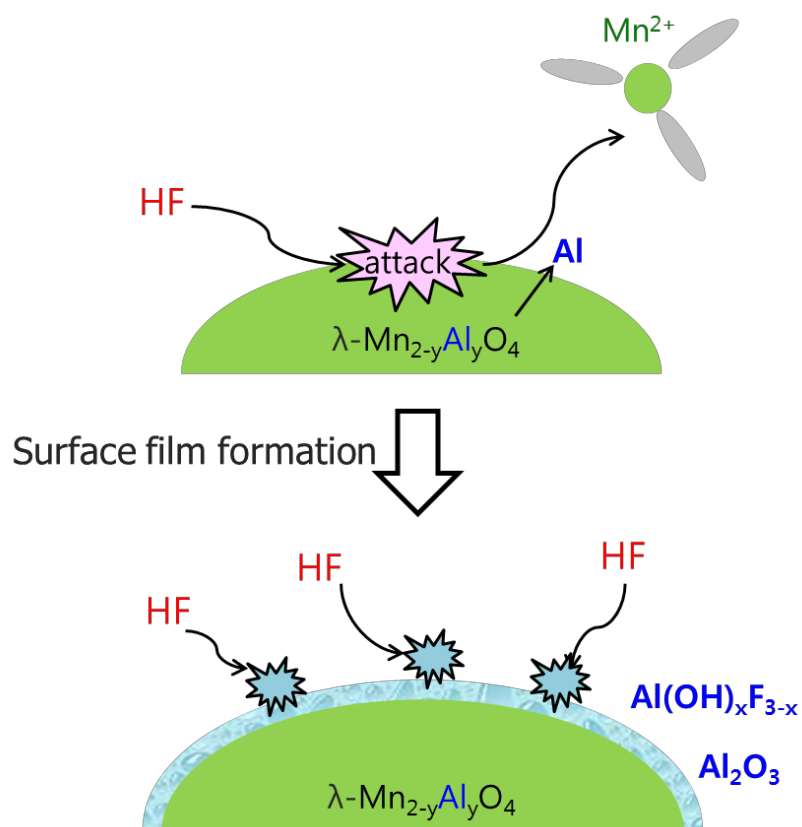
Al-doped LMO 입자 표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 의 복합물로 이루어진 피막이 생성된다는 사실은 전기화학적으로 큰 의미를 가진다. 우선 고온 보관한 Al-doped LMO 전극의 과전압이 크게 증가한 (Fig 25) 이유를 여기에서 찾을 수 있다. Al 산화물 혹은 플루오르화물은 전자 이동과 이온 이동에 대해 큰 저항을 가지는 물질로 알려져 있다.[85] 따라서 고온 보관 중에 Al-doped LMO 입자 표면에 생성되는 Al 화합물은 양극의 피막 저항을 증가시키는 요인으로 작용한다. 이러한 피막 저항 증가로 인해 Al-doped LMO는 고온 보관 후에 큰 과전압 현상을 보이게 된다.

반면에 Al-doped LMO의 고온 보관 특성이 매우 우수했던 이유 역시 Al 화합물의 특성에서 찾을 수 있다. 많은 기존 연구들에서 Al 화합물을 스핀넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 표면에 코팅 (coating)할 경우 고온 성능이 크게 향상된다는 보고가 이루어져있다.[33, 56, 86-88] 이때 Al 화합물이 양극의 고온 성능을 향상시키는 가장 큰 이유 중 하나로 HF scavenging 효과를 들 수 있다. Al 산화물과 플루오르화물은 다음과 같은 반응 (12, 13, 14)을 통해 전해질 속에 존재하는 HF의 농도를 감소시킨다.[89]



앞선 연구 결과에서 전해질에 존재하는 HF는 고온에서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자를 공격하여 Mn 이온 용출을 유발 시키는 물질임을 확인할 수 있었다. 이뿐만 아니라 HF는 입자 표면의  $\text{MnF}_2$  생성을 촉진시키는 등의 추가적인 열화 반응에도 관여하기 때문에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 퇴화 현상에 핵심적인 역할을 하는 물질이다.[17-19, 30] 따라서 Al 화합물이 전해질의 HF 농도를 줄여주는 scavenging 작용을 해줄 경우 고온 성능이 크게 개선될 수 있다. 실제로 ICP-AES 분석에서 Al-doped LMO는 un-doped LMO 보다 Mn 이온 용출량이 훨씬 적었는데, 이는 Al 화합물 피막에 의한 HF scavenging 효과로 볼 수 있다. 즉, Al-doped LMO의 고온 보관 성능이 우수한 이유는 입자 표면에 생성된 Al 화합물 피막이 HF에 의한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질 퇴화를 막아주는 역할을 해주었기 때문이다.

전체 메커니즘을 요약하면 다음과 같다. Al-doped LMO 전극을 고온 전해질에 보관했을 때, Mn 이온 용출과 더불어 도핑된 Al 이온의 일부도 전해질 속으로 용출된다. 이때 용출된 Al 이온이 다시 LMO 입자 표면으로 이동하여 Al 화합물 형태로 재전착 (re-deposition)되는 반응이 진행된다. LMO 입자 표면에 재전착된 Al 화합물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 으로 구성되어 있는데, 이런 Al 산화물과 플루오르화물은 HF scavenging 반응을 통해 전해질 속의 HF 농도를 감소 시킨다. 그 결과 Al-doped LMO의 활물질은 HF에 의한 공격을 더 적게 받게 되고, 이로 인해 고온 보관을 진행하더라도 가역 용량이 크게 감소하지 않는 우수한 고온 특성을 발현할 수 있다. 이와 같은 Al 이온의 재전착 메커니즘을 Fig 32의 Schematic description으로 정리하였다.



**Figure 32.** Schematic description for the mechanism of re-deposition of aluminum species after dissolution to improve high temperature performances of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

### 3. 2. 6. 제올라이트를 이용한 고온 성능 개선

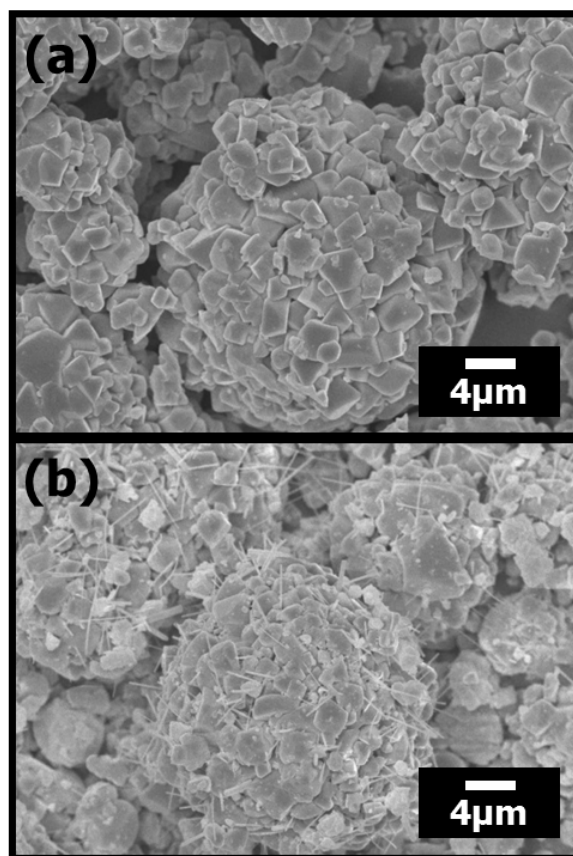
앞선 연구로부터  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 입자 표면에 존재할 경우 HF scavenging 효과로 인해 고온 성능이 개선된다는 결론을 얻을 수 있었다. 간단한 공정을 통해 이러한 HF scavenging 효과를 이용하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능을 개선시켜보았다. 제올라이트는  $\text{M}_{n/2}^+ \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 화학식을 가지는 Al 산화물과 Si 산화물의 복합 구조체이다. 가격이 저렴하고 표면적이 크기 때문에 촉매, 흡착제, 분자 체 (molecular sieve) 등으로 다양하게 사용되고 있다.[90] 이때 제올라이트에는 Al 산화물 구조가 포함되어 있기 때문에 HF scavenging 효과를 가질 것으로 예상할 수 있다. 따라서 bare LMO 입자에 제올라이트를 5 wt.% 만큼 혼합 (mixing) 하여 간단한 소성 (calcination) 과정만을 거친 zeolite attached LMO 입자를 합성했고, 이 zeolite attached LMO가 고온에서 어떠한 전기화학적 성능을 나타내는지 확인하여 HF scavenging 효과를 검증해보았다.

Fig 33은 bare LMO 입자와 zeolite attached LMO 입자의 FE-SEM 이미지이다. Fig 33 (b)에서 bare LMO 입자의 표면에 침상의 제올라이트 입자가 잘 부착되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 이런 제올라이트 부착 방법이 실제로 고온 조건에서 전기화학 성능을 개선시켰는지 충방전 실험을 통해 확인해보았다. Fig 34는 bare LMO/Li 반쪽 전지와 zeolite attached LMO/Li 반쪽 전지의 고온 ( $60^\circ\text{C}$ ) 조건에서의 방전 용량 retention 결과이다. 이때 전류 밀도는  $50 \text{ mA g}^{-1}$  (0.5C rate)으로 동일하다. 같은 충방전 조건에서 zeolite attached LMO의 고온 사이클 특성이 bare LMO보다 우수하다는 것을 Fig 34에서 확인할 수 있다. 이는 부착된 제올라이트가  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능을 향상시켜 주었

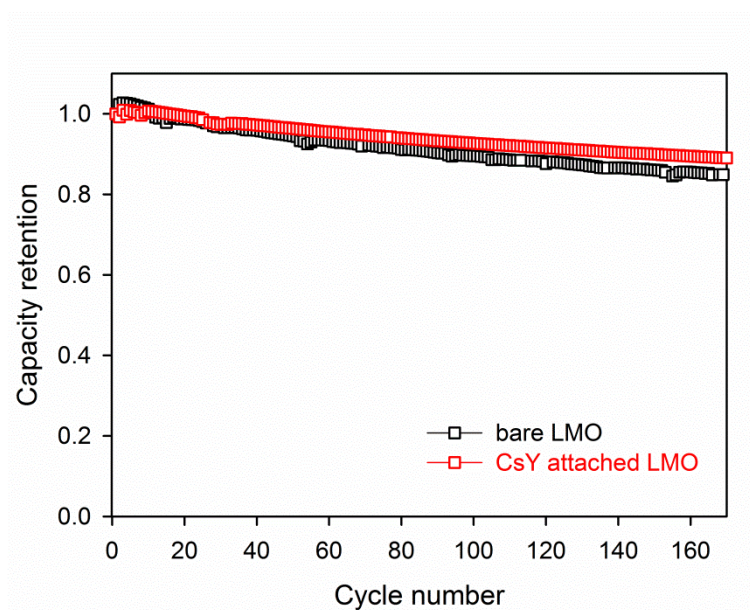


음을 의미한다.

즉, 코팅 방법이 아니라 단순히 Al 산화물 구조체를  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 부착만 시키더라도 HF scavenging 효과로 인해 고온 성능이 개선된다는 점을 확인할 수 있다. 이를 통해 앞서 설명한 Al 산화물의 재전착으로 인한 고온 성능 개선 메커니즘을 검증할 수 있었다. 또한 이 실험의 간단한 합성 방법은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 제조 공정을 복잡화 시키지 않으면서 고온 성능을 향상시킬 수 있으므로 다양하게 활용할 수 있을 것이라 예상된다.



**Figure 33.** FE-SEM images of the (a) bare  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder and (b) zeolite attached  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder.



**Figure 34.** The discharge (lithiation) capacity retention delivered by bare LMO/Li and zeolite attached LMO/Li cell at an high temperature (60 °C).

### 3. 3. 충전 심도에 따른 표면 피막 조성 변화가 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향

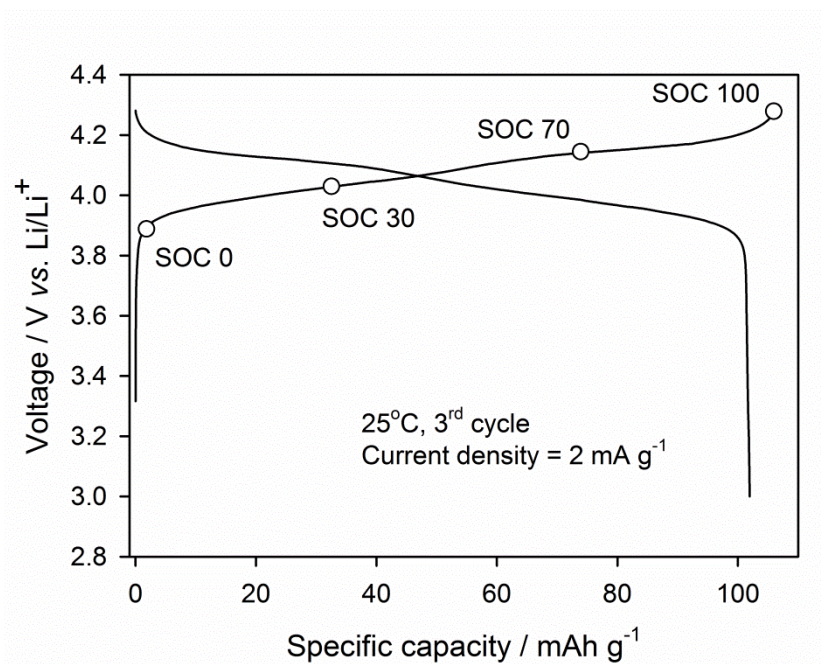
#### 3. 3. 1. 실험 방법

본 실험에서는 Mg 이온이 도핑 된 상용화  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  제품 (Mitsui Co.)을 활물질로 사용하여 구조적인 문제 발생을 최소화하였다. 전극 및 전지의 조성은 앞선 실험들과 동일하다. Fig 2와 같은 보관 실험용 sample을 구성하여 고온 ( $60^\circ\text{C}$ ) 보관 실험을 진행했으며, 보관 실험에 사용한 전해질은  $1.0\text{ M LiPF}_6$  염이 녹아있는  $\text{EC} : \text{EMC} = 3 : 7$  (vol. ratio) 용액이다. 이때 보관 전극 3개당 20 ml의 전해질을 사용했다.

고온 보관 실험의 변수로는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 충전 심도 (SOC, state-of-charge)를 다양하게 해주었다. 보관 전  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 충전 심도에 차이를 주기 위해서 2사이클의 상온 ( $25^\circ\text{C}$ ) formation을 진행한 뒤, 3번째 충전 과정을  $2\text{ mA g}^{-1}$  ( $0.02\text{C rate}$ )의 매우 낮은 전류 밀도로 진행했다. 이 3번째 충전 과정에서 충전 심도를 0, 30, 70, 100 %의 4가지 형태로 변화를 주었는데, 전체 용량의 30%만 충전한 전극을 SOC 30 sample로 명명하였다. 이와 같은 방법으로 SOC 0, SOC 30, SOC 70, SOC 100 sample을 제작하였으며, SOC 100 sample이 최대로 충전된 상태를 의미한다. 이때 전압 영역을 유사하게 조정해 주기 위해 SOC 0 sample은 전체 용량의 1% 정도로 충전을 진행해주었다. 각 SOC sample의 전압 및 용량 정도를 Fig 35에 표시하였다. 이후 각각의 SOC sample에 대해 동일한 조건으로 상대 전극 없이 14일간 고온 보관 실험

을 진행했으며, 보관 후의 용량을 비교하여 SOC에 따른 고온 퇴화 거동을 비교해 보았다.

피막 형성 첨가제 실험의 경우 Mg 이온이 도핑 된 상용화  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  제품 (Mitsui Co.)을 활물질로 사용했으며, 전극 및 전지의 조성 및 충방전 조건은 앞선 실험들과 동일하다. 사용한 전해질에만 차이를 두었는데, 기존과 동일하게 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  염이 녹아있는 EC : EMC = 3 : 7 (vol. ratio) 용액을 사용한 반쪽 전지를 bare로 명명하였다. 이 bare 전해질에  $\text{N}_{112,102}^+$  양이온과 TFSI (bis(trifluoromethane)sulfonamide,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ) 음이온으로 이루어진 이온성 액체 (ionic liquid) 및 VC (vinylene carbonate) 를 각각 1.5 wt.% 만큼 혼합시킨 전해질을 사용한 반쪽 전지를 additive로 명명하였다.



**Figure 35.** The room temperature (25°C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from 3<sup>rd</sup> cycle in formation step. Current density = 2 mA g<sup>-1</sup>. Voltage cutoff = 3.0~4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

### 3. 3. 2. 충전 심도에 따른 고온 보관 성능

고온 보관 후의 SOC 0, SOC 30, SOC 70, SOC 100 sample을 재조립한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  반쪽전지의 용량-전압 곡선 (voltage profiles)을 Fig 36에 나타내었다. Fig 36의 모든 충방전 곡선은 고온 보관이 진행된 후, 3 ~ 10번째 사이클에 해당되는 것으로 전류 밀도는  $20 \text{ mA g}^{-1}$  이다. 이때 같은 활물질을 사용한 전극에서 보관 조건이 동일함에 불구하고 충전 심도에 따라 보관 성능에 큰 차이가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 가장 크게 두드러지는 경향성은 낮은 충전 심도를 가지는 SOC 0, SOC 30 sample이 높은 충전 심도의 SOC 70, SOC 100 sample 보다 보관 성능이 나쁘다는 점이다.

Fig 36 (a)와 (b)에서 고온 보관을 진행한 SOC 0 sample이 발현하는 3번째 사이클의 방전 (lithiation) 용량은  $76.5 \text{ mAh g}^{-1}$ 이고, SOC 30 sample의 경우  $68.8 \text{ mAh g}^{-1}$ 이다. 하지만 Fig 36 (c)와 (d)를 살펴보면 높은 SOC sample의 경우 같은 보관 조건에서 SOC 70 sample이  $93.9 \text{ mAh g}^{-1}$ , SOC 100 sample이  $90.7 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 상대적으로 우수한 보관 성능을 보여주고 있다. 이렇게 고온 보관 후의 방전 용량에 차이가 나는 원인을 voltage profile의 차이에서 유추해 볼 수 있다. Fig 36의 각 voltage profiles 중에서 낮은 SOC sample의 경우 높은 SOC 보다 훨씬 더 큰 과전압이 관찰된다. 앞선 3.1의 연구 결과에서 언급했듯이 전지의 과전압 증가는 cell polarization을 유발하기 때문에 용량 퇴화의 주 요인으로 작용한다.[81] 따라서 낮은 SOC sample의 심각한 보관 용량 퇴화는 이러한 과전압 증가 현상에 의해 발생하였다고 볼 수 있다. 이때 각각의 SOC sample들은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극의 충전 심도를 제외한 모든 조건이 동일하기 때문에 전지의 polarization에 차이가 발생하는 원인은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의

저항 차이에 존재할 것이다.

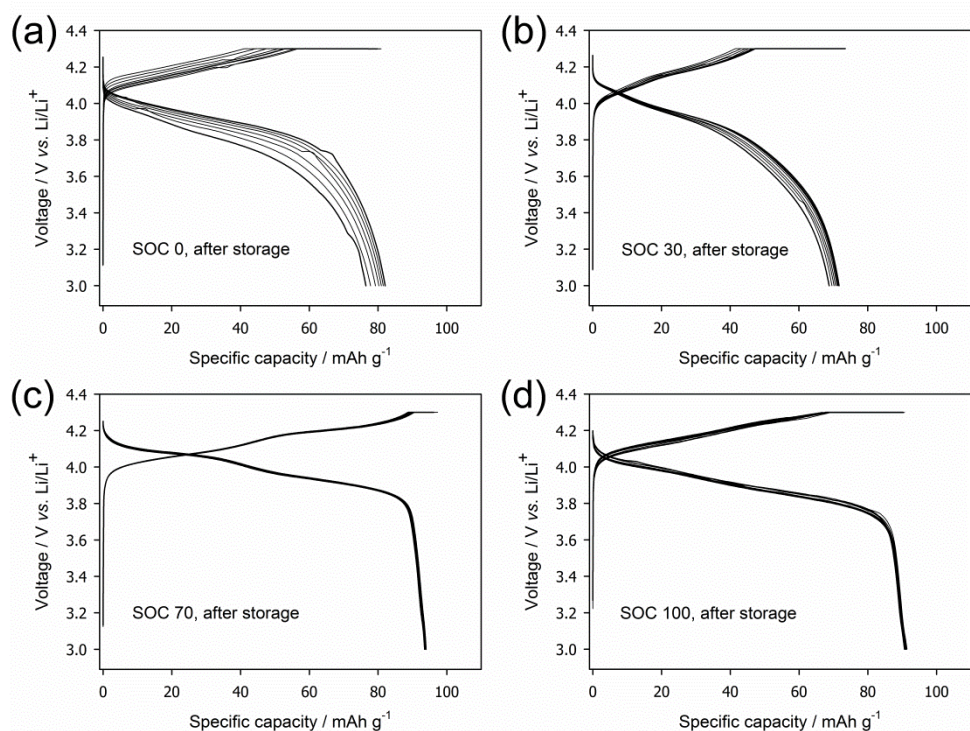
각 SOC sample의 고온 보관 성능 차이가 정말 전지의 polarization 차이에 의한 것인지 확인해보기 위해, rete-dependent 실험을 수행하였다. Fig 37은 600 시간 (25일) 동안 고온 보관을 진행한 각 SOC sample에 대해 전류 밀도를  $2 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.02C$  rate)로 감소시켜 측정한 용량-전압 그래프이다. 600 시간이라는 매우 긴 시간 동안 고온에서 보관했기 때문에 모든 SOC sample은 용량이 크게 감소된 상태이다. 이때  $2 \text{ mA g}^{-1}$ 의 낮은 전류 밀도에서 회복된 용량을 보면 (Fig 37) 모든 SOC sample에서 비슷한 방전 용량을 발현하고 있음을 확인할 수 있다. 앞선 연구로부터  $2 \text{ mA g}^{-1}$  정도로 전류 밀도를 낮게 유지시킬 경우 전지의 polarization 효과는 대부분 상쇄된다는 결론을 얻을 수 있었다. 따라서 Fig 37의 SOC sample들이 비슷한 용량을 발현하는 이유는 낮은 SOC sample의 큰 polarization으로 인한 퇴화가 상당부분 상쇄되었기 때문이다. 즉, 이 결과는 Fig 36의 SOC sample들에서 고온 보관 성능 차이가 발생하는 이유가 cell polarization에 있다는 결론을 뒷받침해준다.

이러한 전기화학적 성능 차이는 기존의 보고들과도 상당 부분 일치하고 있다. 충전 심도에 관한 기존 연구들에 따르면 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충전 심도가 SOC 50 이하로 낮게 유지된 경우 고온 사이클 및 보관 특성이 크게 나빠지는 것으로 알려져 있다.[17, 91, 92] 그러나 이러한 특징적인 현상이 발생하는 원인에 대해서는 거의 알려진 바가 없다. Fig 36의 결과로부터 충전 심도가 다른 sample을 고온에서 보관할 경우 충전 심도에 따라 전극의 저항 증가에 차이가 발생한다는 사실을 확인할 수 있었다. 따라서 충전 심도에 따라 전극의 저항 증가가 달라지는 원인을 찾는다면, 충전 심도에 따른 고

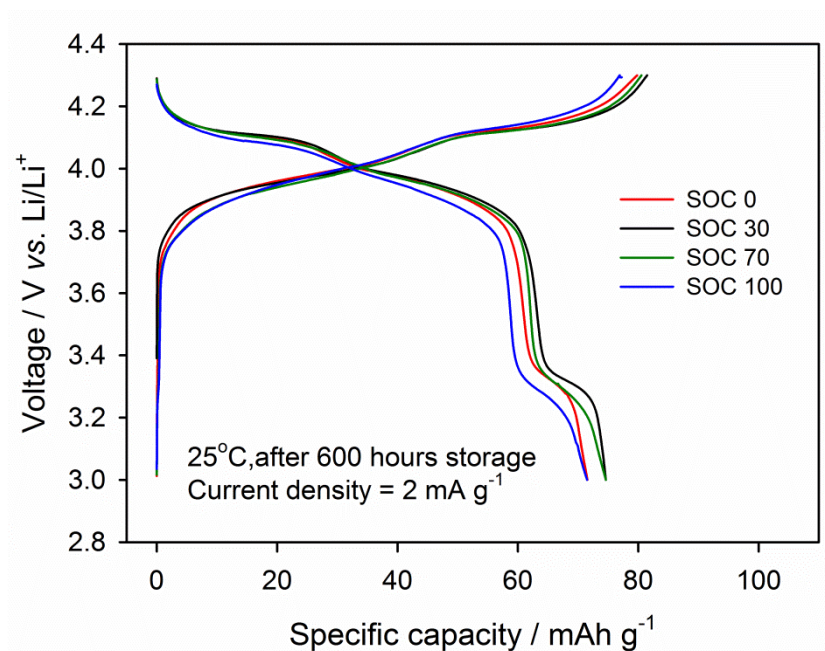


온 보관 특성의 차이를 설명할 수 있을 것이다. 이를 위해 고온 보관 특성이 우수한 높은 SOC sample의 전극을 낮은 SOC sample의 전극과 비교하여 어떠한 차이가 존재하는지 확인하는 분석 방법을 주로 사용했다. 우선 고온 보관 후 각 SOC sample에 어떠한 구조적인 변화가 발생했는지 XRD 분석을 통해 확인해 보았다.

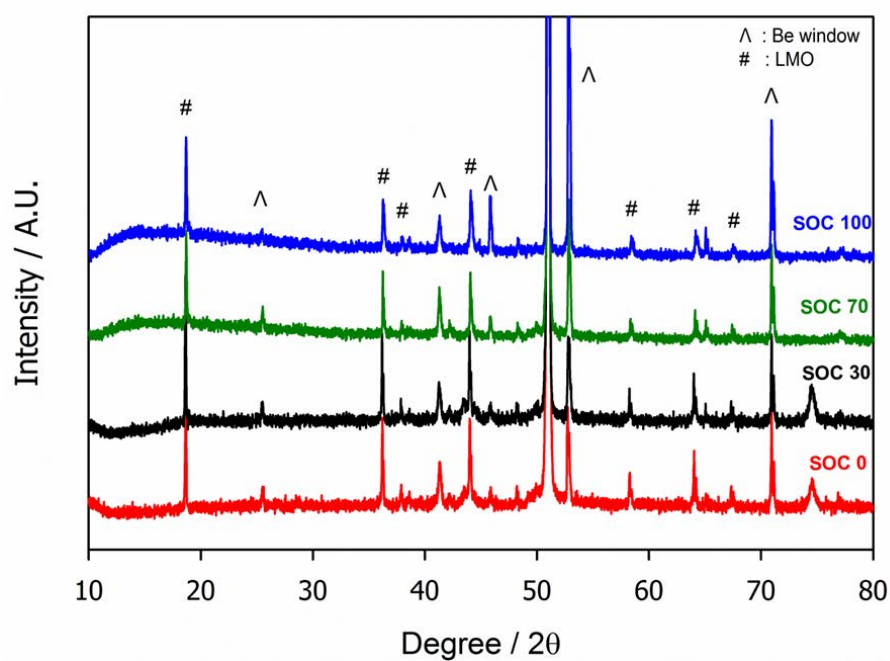
Fig 38은 14일간 고온 보관을 진행한 각 SOC sample의 XRD data이다. 이 결과를 Fig 3의 *in situ* XRD data와 비교하여 고온 보관 중에 발생한 구조 변화를 확인하였다. 만약  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 내부에 구조적인 변화가 매우 심각하다면 Fig 3에서는 나타나지 않는 추가적인 peak이 나타나게 될 것이다. 그러나 Fig 38의 모든 SOC sample의 XRD data에서는 이러한 추가적인 peak의 발생을 확인할 수 없다. 이는 고온 보관 후의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 내부 구조에는 큰 변화가 없었다는 것을 의미하며, 낮은 SOC sample이 보관 후에 큰 저항 증가를 보이는 이유 역시 구조적인 문제는 아니라는 것을 확인할 수 있다.



**Figure 36.** The room temperature (25°C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from four Li/LMO cells after storage for 14 days at 60°C: (a) SOC 0, (b) SOC 30, (c) SOC 70 and (d) SOC 100 sample. Current density = 20 mA g<sup>-1</sup>. Voltage cutoff = 3.0 ~ 4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).



**Figure 37.** The room temperature (25°C) galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained from four Li/LMO cells after storage for 600 hours at 60°C. Current density = 2 mA g<sup>-1</sup>. Voltage cutoff = 3.0~4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). The SOC of each LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes are shown in the inset.



**Figure 38.** The XRD data obtained from the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes after storage for 14 days at  $60^\circ\text{C}$ . The SOC of each  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes are shown in the inset.

### 3. 3. 3. 충전 심도에 따른 피막 조성 변화

충전 심도에 따른 표면 피막 특성의 차이를 확인하기 위해 FE-SEM과 XPS 분석을 시행하였다. 우선 FE-SEM을 이용하여 입자 표면에 생성된 피막의 대략적인 형태 차이를 확인하였다. Fig 39는 고온에서 14일 동안 보관한 각 SOC sample에 대한 FE-SEM 이미지이다. 그러나 Fig 39의 FE-SEM 이미지에서 보이는 피막의 형태 차이는 매우 미세하여 구별하기 힘들다. 따라서 피막 형태가 아닌 조성적인 차이를 확인해보았다. 표면 피막의 조성적인 차이를 확인해 보기 위해 XPS를 통한 피막 분석을 진행했다. 우선 formation 단계에서 충전 심도에 따라 피막 조성이 어떻게 변화하는지 알아보았다.

Fig 40은 formation 단계에서의 SOC 0, 30, 70, 100 전극에 대한 XPS 분석 결과를 atomic concentration으로 정리한 그래프이다. 이때 Ar ion beam을 이용한 etching을 시행하여, 깊이 방향의 atomic concentration 변화도 함께 분석하였다. Fig 40에는 C, F, O, Mn의 4가지 원소에 대한 atomic concentration을 도시하였다. 전극의 충전 심도에 따라 표면 피막의 형태적 변화는 그리 심하지 않았지만 (Fig 39), 피막의 화학적 조성은 매우 크게 변화하는 경향을 관찰할 수 있다. 우선 SOC 0 전극의 표면 피막에는 F 계열 화합물이 매우 풍부하게 존재하는 반면 C과 O 계열 화합물은 이보다 훨씬 소량으로 측정된다. 이와 반대로 SOC 100 전극의 표면 피막은 오히려 C과 O 계열 화합물이 SOC 0의 피막보다 풍부하며, F 화합물이 적게 나타난다.

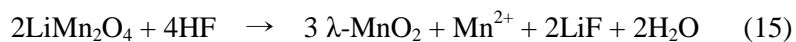
전체적인 경향성을 살펴보면 SOC 0, 30, 70, 100으로 충전 심도가 높아질수록 피막의 F concentration은 점차 감소하는 반면 C, O concentration은 점차 증가하는 모습을 확인할 수 있다. 이때 양극의 표면 피막을 구성하는 성분 중

에서 F를 포함하는 화합물은  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiPF}_x\text{O}_y$ ,  $\text{PF}_x\text{O}_y$ 와 같이 무기물 (inorganic) 계열에 속하는 경우가 많다. 반면에 C와 O를 포함하는 화합물은  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 와 같이 C-O 결합이나 O-C=O 결합을 포함하는 고분자성 유기물 (organic) 계열 물질이 대다수이다.[34, 55, 86] 따라서 이러한 atomic concentration의 경향성이 의미하는 바는 다음과 같다. 낮은 SOC 상태의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 생성되는 피막에는 F를 포함하는 무기물 계열 물질이 매우 풍부하지만, 높은 SOC 상태의 입자 표면에는 이런 무기물 성분보다는 C과 O를 포함하는 유기물 계열 화합물이 상대적으로 더 풍부한 피막이 형성된다. Fig 41에 충전 심도에 따른 피막의 유기물 및 무기물 계열 물질의 atomic concentration 변화를 직선 그래프로 도시하였다. Fig 41의 그래프를 보면 이러한 피막 조성 변화의 경향성을 쉽게 확인할 수 있다.

이때 어떠한 피막 성분에 의해 atomic concentration이 주로 변화했는지 규명하기 위해 각 원소 영역에 대한 상세한 XPS 표면 분석을 시행하였다. Fig 42는 formation 단계에서의 SOC 0, 30, 70, 100 전극에 대한 C 1s, O 1s, F 1s orbital 영역의 XPS data이다. 표면 피막의 화학적 조성을 비교하기 위해 XPS spectra는 topmost 표면 영역 (etching time = 0 sec)만을 나타내었다. 모든 XPS data의 binding energy 기준은 Table 1에 정리되어 있다. C 1s, O 1s, F 1s orbital 영역 중에 가장 큰 변화를 보이는 것은 Fig 42 (c)의 F 1s spectra이다. 특히나 685 eV의 binding energy에서 가장 큰 차이점을 보이는데, 이는 피막 성분의  $\text{LiF}$  화합물에서 유래하는 peak이다. 낮은 SOC sample (SOC 0, SOC 30)의 경우 이 685 eV의 peak이 매우 크게 나타나고 있는데, 이는 표면 피막을 구성하고 있는 성분 중에서  $\text{LiF}$  무기물의 비중이 매우 높다는 것을 의미한다. 반

면에 높은 SOC sample (SOC 70, SOC 100)은 이러한 LiF peak이 상대적으로 작게 나타난다. 이러한 이유로 인해 Fig 40에서 낮은 SOC sample은 높은 SOC sample에 비해 표면 피막의 F 원소에 대한 atomic concentration이 높게 나타났을 것이다. 반대로 Fig 42 (b)의 O 1s spectra를 살펴보면 높은 SOC sample이 낮은 SOC sample 보다 532 ~ 534 eV 영역의 C=O 결합과 O-C=O 결합에 대한 peak이 더 크게 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이는 높은 SOC 상태의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자 표면에 생성되는 피막에는 C=O 결합이나 O-C=O 결합을 포함한 유기물 비중이 높다는 것을 의미한다. 이러한 성분으로 인해 Fig 40의 높은 SOC sample에서는 상대적으로 C, O 원소에 대한 atomic concentration이 높게 나타나게 된다.

그렇다면 전극의 충전 심도에 따라서 피막에 생성되는 물질 조성이 변화하는 이유를 알아볼 필요가 있다. 이때 입자 표면에 LiF가 생성되는 반응식을 통해 대략적인 원인을 추론할 수 있다. 본 연구에서 전해염으로 사용한 LiPF<sub>6</sub>가 분해되면 HF라는 강한 산을 부산물로 생성하게 된다. 이 HF는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 활물질을 공격하여 다음과 같은 반응(15)을 통해 입자 표면에 LiF를 생성시킨다.[17, 55]

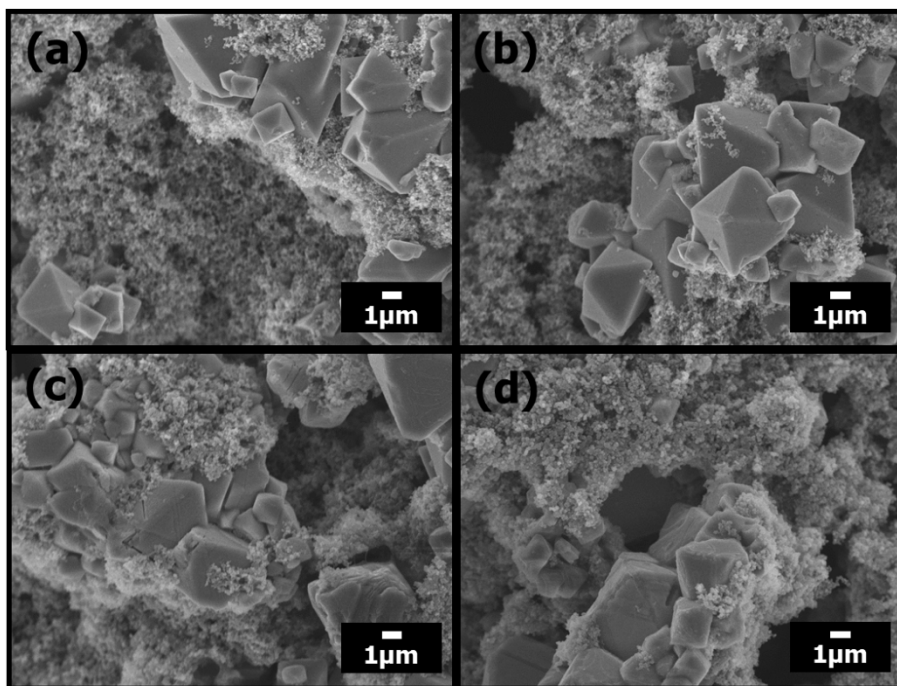


만약 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자의 충전 심도가 낮다면 활물질 내부에 존재하는 Li 이온이 많기 때문에 이러한 반응이 촉진되어 표면 피막에 LiF 비율이 증가하게 된다. 낮은 SOC sample 표면 피막에서 LiF 비중이 높은 이유가 이와 같을 것이다. 반면에 높은 충전 심도의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자는 구조 내부에 훨씬 더

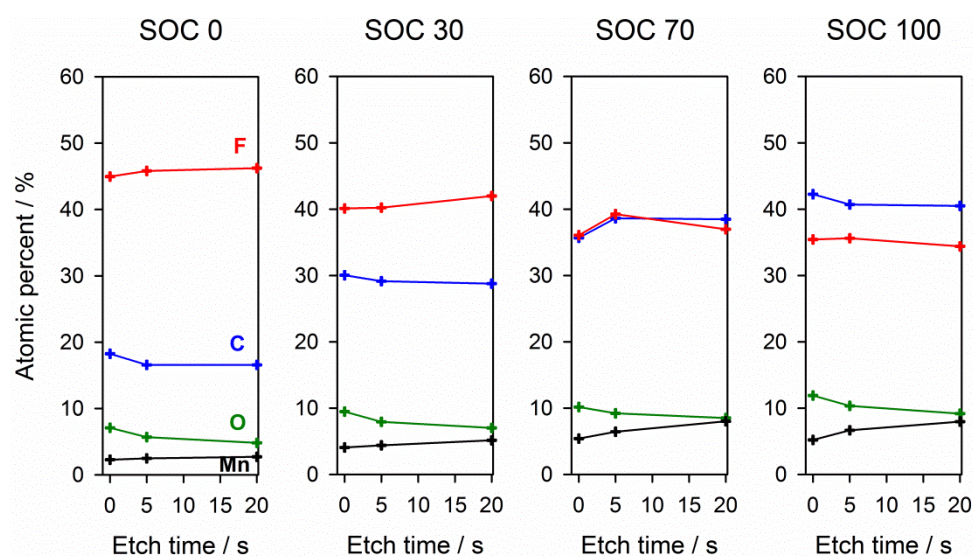
적은 양의 Li 이온을 포함하고 있다. 특히 SOC 100 sample의 경우는 구조 내부에 Li 이온이 거의 없는  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  구조를 이루고 있다. 그 결과 위와 같은 LiF 생성 반응(15)이 줄어들게 되어 표면 피막에 LiF 비중이 낮게 유지된다. 대신 충전 심도가 높을수록 입자의 전위 역시 증가하기 때문에 EC와 EMC로 이루어진 전해질 용매의 산화 반응은 더욱 촉진될 수 있다. 이때 EC는  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ , EMC는  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ 의 화학식을 가지는 C와 O의 화합물인데, 이러한 전해질 용매가 산화될 경우 표면 피막에  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 와 같이 C-O 결합이나 O-C=O 결합을 포함하는 고분자성 유기물 (organic) 계열 물질이 생성된다고 알려져 있다.[44, 52, 93] 높은 SOC sample 표면에 유기물이 풍부한 피막이 생성되는 이유를 여기에서 찾을 수 있다.

충전 심도에 따라 표면 피막 조성이 달라지는 이유가 이와 같은 피막 생성 반응의 차이에서 유래한 것이라면 고온 ( $60^\circ\text{C}$ ) 조건에서는 이러한 피막 조성 차이가 더욱 심해질 것으로 예상할 수 있다. 고온에서는 HF 생성 및 입자 표면에서의 전해질 분해가 더욱 가속화되기 때문이다. 이를 확인하기 위해 14일간 고온 보관한 전극에 대해서 동일한 XPS 분석을 시행했다.

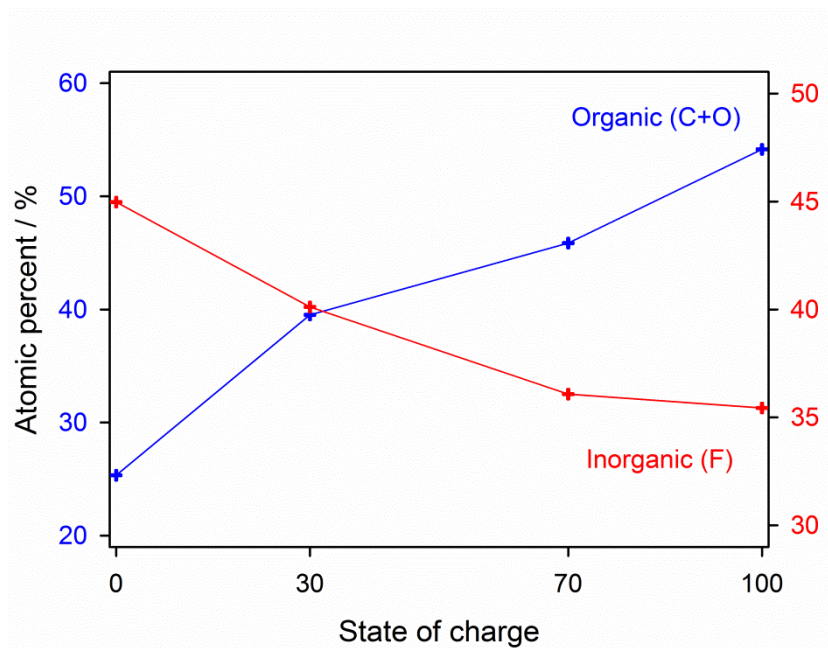




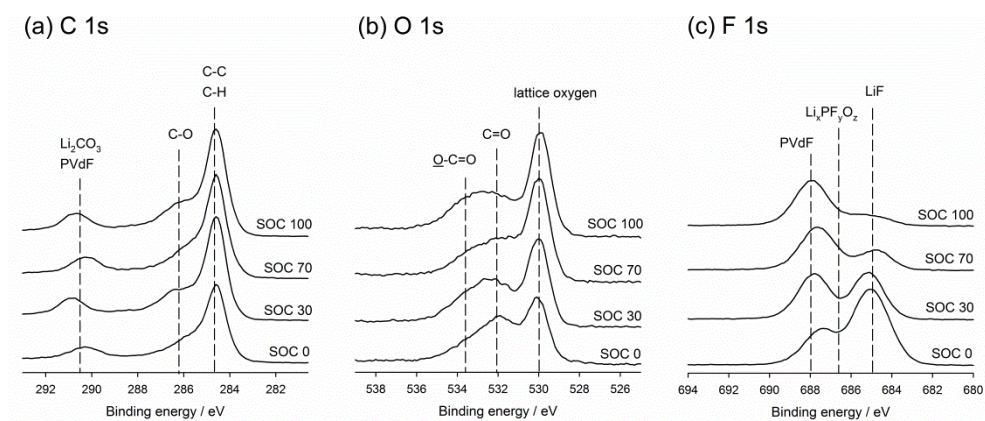
**Figure 39.** FE-SEM images of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode surfaces after storage for 14 days at 60 °C: (a) SOC 0, (b) SOC 30, (c) SOC 70 and (d) SOC 100 sample.



**Figure 40.** Atomic concentration of C, O, F and Mn in surface films, which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes at formation step. The SOC of each  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes are shown in the inset.

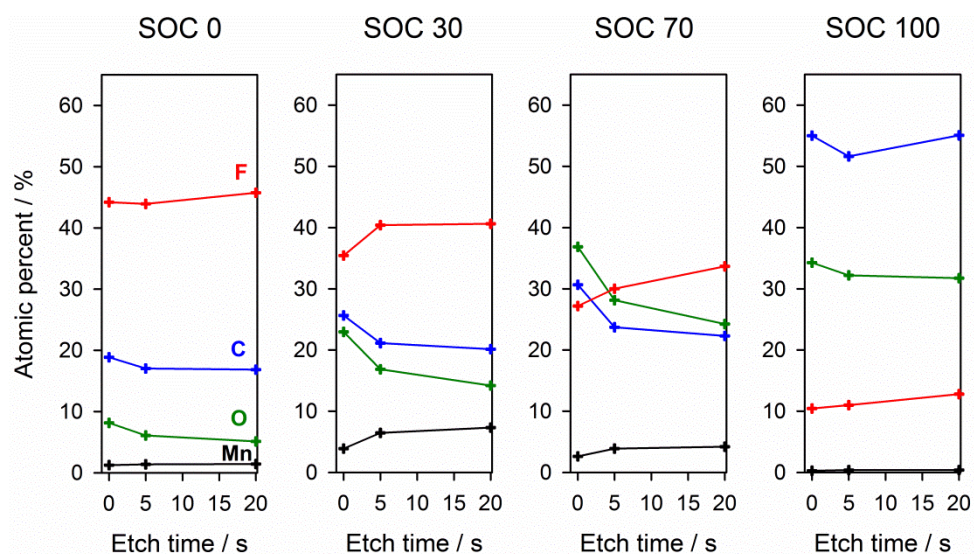


**Figure 41.** Atomic concentration of organic and inorganic components in surface films, which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes at formation step.

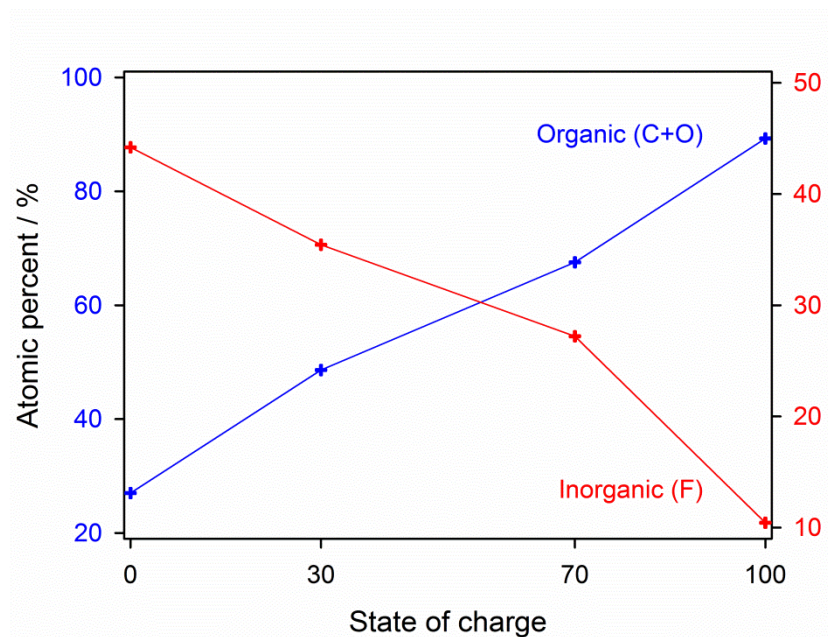


**Figure 42.** The C 1s, O 1s and F 1s XPS spectra obtained from the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes at formation step. Etching time = 0 s. The SOC of each  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes are shown in the inset.

Fig 43은 14일간 고온 보관을 진행한 뒤의 SOC 0, 30, 70, 100 전극에 대한 atomic concentration 결과이다. Fig 43을 보면 고온 보관을 진행한 뒤에도 낮은 SOC sample에서는 F 위주의 무기물이 풍부한 피막이 생성되고, 높은 SOC에서는 C, O 위주의 유기물이 풍부한 피막이 생성된다. 이는 Fig 40의 보관 전의 피막 조성에 대한 경향성이 그대로 유지되고 있다는 것을 의미한다. 또한 Fig 44와 Fig 41을 비교해보면 예상했던 바와 같이 고온 보관을 거치면서 전해질 부반응이 증가했기 때문에 충전 심도에 따른 피막 조성의 변화가 더욱 커졌다는 점을 확인할 수 있다. Fig 45의 XPS peak fitting 결과에서도 낮은 SOC sample의 경우 LiF의 비중이 높은 피막이 형성되었고, 높은 SOC sample의 경우 C-O와 O-C=O 결합의 비중이 높은 유기물이 풍부한 피막이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

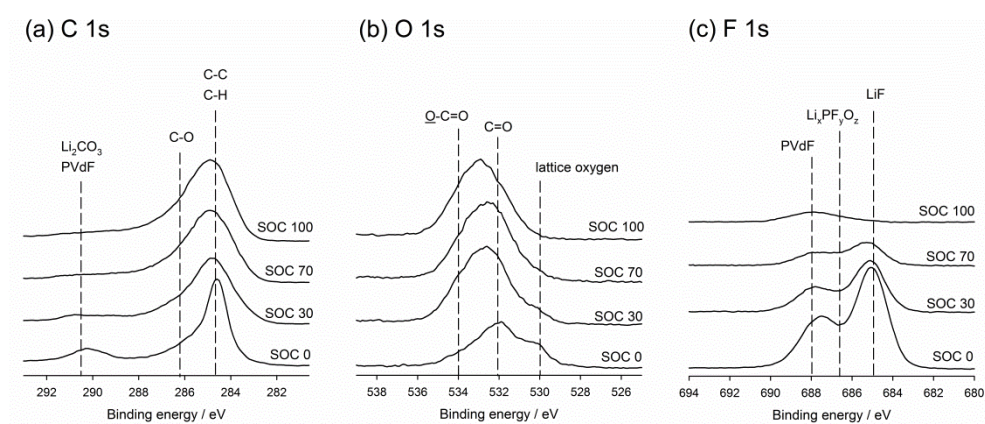


**Figure 43.** Atomic concentration of C, O, F and Mn in surface films, which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes after storage for 14 days at 60 °C. The SOC of each LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes are shown in the inset.



**Figure 44.** Atomic concentration of organic and inorganic components in surface films, which are derived from the depth-profiling XPS spectra, obtained from the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes after storage for 14 days at  $60^\circ\text{C}$ .





**Figure 45.** The C 1s, O 1s and F 1s XPS spectra obtained from the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes after storage for 14 days at 60 °C. Etching time = 0 s. The SOC of each LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes are shown in the inset.

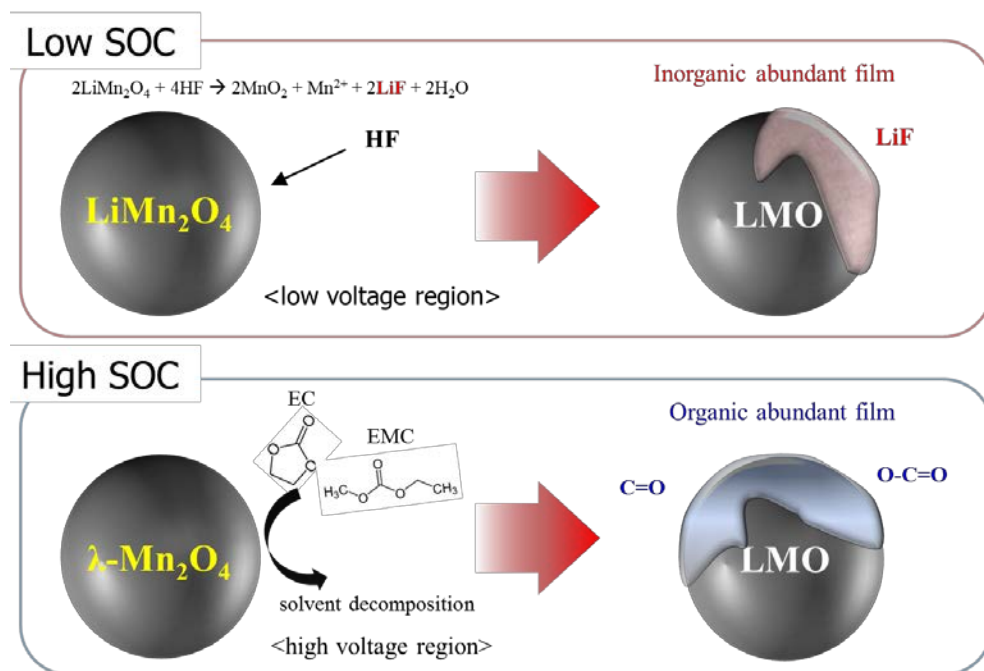


### 3. 3. 4. 피막 조성이 고온 보관 성능에 미치는 영향

앞선 전기화학적 특성 분석으로부터 충전 심도에 따라 고온 보관 성능이 크게 달라지게 되며, 상대적으로 높은 SOC의 전극이 낮은 SOC 보다 우수한 보관 성능을 발현한다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 현상을 충전 심도에 따른 피막 조성의 차이로부터 설명할 수 있다. 낮은 SOC sample (SOC 0, 30)의 경우 큰 polarization으로 인해 보관 후 용량이 낮게 발현되었다. 이때 낮은 SOC sample의 경우 입자 표면에 LiF가 풍부한 피막이 생성되는데, 이 LiF 화합물은 Li 이온의 전달에 있어서 큰 저항을 가지는 물질로 알려져 있다.[52, 66, 94, 95] 따라서 낮은 SOC sample의 polarization이 큰 이유는 표면 피막에 이러한 LiF 성분이 전지의 저항을 크게 증가시켰기 때문이다. 반면에 높은 SOC sample (SOC 70, 100)은 표면 피막에 이러한 LiF 성분이 적고 C-O와 O-C=O 결합의 비중이 높은 유기물이 풍부한 피막이 형성된다. 따라서 상대적으로 전지의 저항 증가가 작으며 이로 인해 우수한 고온 보관 성능을 나타낸다. 또한 피막에 존재하는 유기물 성분은 상대적으로 고온에서 안정하며, 입자 표면을 균일하게 잘 덮어주는 효과를 가지고 있기 때문에 전지의 고온 성능을 향상시켜 줄 수 있다고 보고되어 있다.[34, 66] 물론, 흑연 계 음극을 사용한 완전지에서는 유기물이 풍부한 피막이 생성되는 과정에서 CO<sub>2</sub>와 같은 기체 부산물이 발생하기 때문에 전지의 안전성 측면에서 부정적인 효과를 유발할 수 있다.[96] 하지만 본 연구와 같은 반쪽 전지에서는 유기물이 풍부한 피막의 입자 표면을 균일하게 잘 덮어주는 효과가 우수한 고온 성능을 발현하는데 도움을 주었을 것이다.

이를 요약하면 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 양극은 충전 심도에 따라 표면 피막의 조성이 크

게 변하게 된다. 낮은 충전 심도의 전극 입자에는 LiF와 같은 무기물이 풍부한 피막이 형성되는 반면 높은 충전 심도의 전극 입자에는 C-O와 O-C=O 결합을 포함한 유기물이 풍부한 피막이 형성된다. 이때 낮은 충전 심도를 가진  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 표면에 주로 생성되는 LiF 성분은 전극의 저항을 크게 증가시킨다. 이로 인해 낮은 충전 심도의 전극은 큰 polarization에 의해 보관 수명의 심각한 퇴화가 발생한다. 반면에 높은 충전 심도를 가지는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 표면에는 LiF가 적고 유기물이 풍부한 피막이 조성되기 때문에 이러한 저항 증가 현상이 상대적으로 적게 발생한다. 또한 표면 피막의 유기물 성분은 입자 표면을 균일하고 안정하게 덮어주기 때문에 높은 충전 심도의 전극은 우수한 고온 보관 특성을 발현하게 된다. 이러한 일련의 충전 심도에 따른 피막 조성 메커니즘을 Fig 46의 Schematic description으로 정리하였다.



**Figure 46.** Schematic description for the compositional changes in surface film on spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with different state-of-charge.

### 3. 3. 5. 피막 형성제 첨가를 통한 고온 성능 개선

앞선 결과에서 높은 SOC 전극의 고온 성능이 우수한 이유는 입자 표면에 LiF가 적고 유기물 성분이 풍부한 피막이 형성되기 때문이었다. 이러한 결론을 검증해보기 위해 입자 표면에 인위적으로 유기물이 풍부한 피막을 형성시켜 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능이 개선되는지 확인해보았다.

유기물이 풍부한 피막을 생성시켜 주기 위해서 피막 형성제 (surface film former)를 전해질 첨가제 (electrolyte additive)로 사용해 주었다. 이때 사용한 전해질 첨가제는  $\text{N}_{112,102}$  - TFSI 조성의 상온 이온성 액체 (room temperature ionic liquids, RTILs)와 VC (vinylene carbonate)의 혼합물이다. Fig 47에 두 첨가제의 화학 구조를 나타내었다. 상온 이온성 액체는 많은 연구 그룹에 의해 전지의 피막 형성제로 사용될 경우 매우 효과적으로 성능 개선이 가능하다고 알려져 있다.[34, 97-99] 본 연구에서 사용한  $\text{N}_{112,102}^+$  양이온의 경우 N-C-O 구조를 포함하고 있는데, 고전압 영역에서 이 구조가 분해되어 C-O 작용기 (functional group)가 피막 형성에 참여하게 되므로 C와 O가 풍부한 피막이 형성된다. VC는 C=C 결합을 추가로 가지고 있으며, 쉽게 분해되는 특성 때문에 전해질 첨가제로 사용할 경우 피막의 유기물 성분을 크게 증가시킨다고 알려져 있다.[96, 100, 101]

따라서 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  염이 녹아있는 EC : EMC = 3 : 7 (vol. ratio) 용액을 사용한 반쪽 전지를 bare로 명명하고, 이 두 첨가제를 전체 전해질 질량의 1.5 wt.% 만큼 혼합시킨 전해질을 사용한 반쪽 전지를 additive로 명명하여 고온 성능을 비교해보았다.

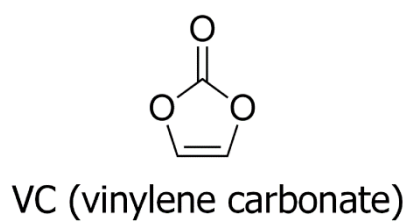
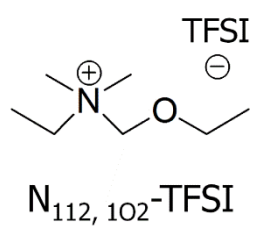
우선 첨가제를 넣어준 전극 표면에 유기물이 풍부한 피막이 생성되었는지

확인해보았다. Fig 48은 formation 직후의 bare 및 additive sample의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 XPS 분석 결과를 atomic percent로 정리한 그래프이다. 이때 C, O, F, Mn의 4가지 원소에 대한 atomic percent를 도시하였다. 두 sample의 피막 조성을 비교해보면, 전해질 첨가제를 사용한 additive sample의 표면 피막이 bare의 피막에 비해 C와 O의 비율이 더 높게 나타나는 결과를 확인할 수 있다. 이는 additive sample의 표면에 유기물이 더 풍부한 피막이 형성되었다는 것을 의미한다. 이러한 결과를 Fig 49에서도 확인할 수 있다. Fig 49는 formation 직후의 bare 및 additive sample의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대한 O 1s, F 1s orbital 영역의 XPS data이다. XPS spectra는 topmost 표면 영역 (etching time = 0 sec)만을 나타내었으며, 모든 peak의 binding energy 기준은 Table 1과 같다. Fig 49의 XPS data를 비교하면, additive sample의 표면 피막에서 bare에 비해 LiF 비율은 더 낮고, C-O와 O-C=O 비율은 더 크게 나타나고 있다. 즉,  $\text{N}_{112,102}$ -TFSI와 VC의 혼합 전해질 첨가제는 효과적으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 유기물이 풍부한 피막을 생성시켜 주었다.

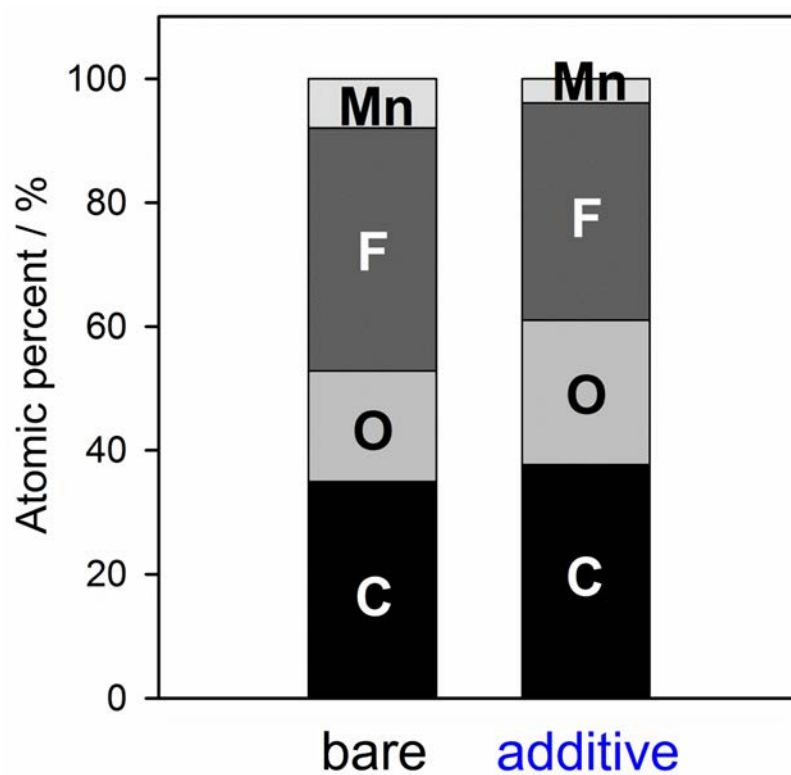
이를 바탕으로 두 sample의 고온 사이클 특성을 비교해보았다. Fig 50 (a)는 각각의 sample에 대한 고온 ( $60^\circ\text{C}$ ) 방전 용량 retention 그래프이다. 전류 밀도는  $50 \text{ mA g}^{-1}$  (0.5C rate)으로 동일하다. 이때 additive sample이 bare보다 더 우수한 고온 수명 특성을 나타내고 있다. 이는 유기물이 풍부한 표면 피막이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능을 향상시켜 준다는 앞선 결론에 잘 부합하는 결과이다. Fig 50 (b)는 Fig 50 (a)의 사이클 결과에 대한 사이클-쿨롱 효율 (Coulombic efficiency) 그래프인데, 여기서도 additive sample이 bare보다 우수한 쿨롱 효율을 발현하고 있다. 이는 유기물이 풍부한 피막이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자

표면을 균일하고 안정하게 덮어주기 때문에 표면에서의 추가적인 전해질 부 반응을 막아주었다는 사실을 의미한다.

결론적으로 피막 형성제 첨가 실험을 통해서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 유기물이 풍부한 피막을 형성시켜 줄 경우 전지의 고온 특성이 향상된다는 사실을 확인하였다. 또한 높은 SOC의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극이 우수한 고온 보관 특성을 나타내는 이유 역시 이러한 유기물이 풍부한 피막이 형성되었기 때문이라는 결론을 검증할 수 있었다. 이러한 내용을 바탕으로 입자 표면에 균일하면서도 유기물이 풍부한 피막을 형성시킬 수 있는 방법을 찾는다면  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

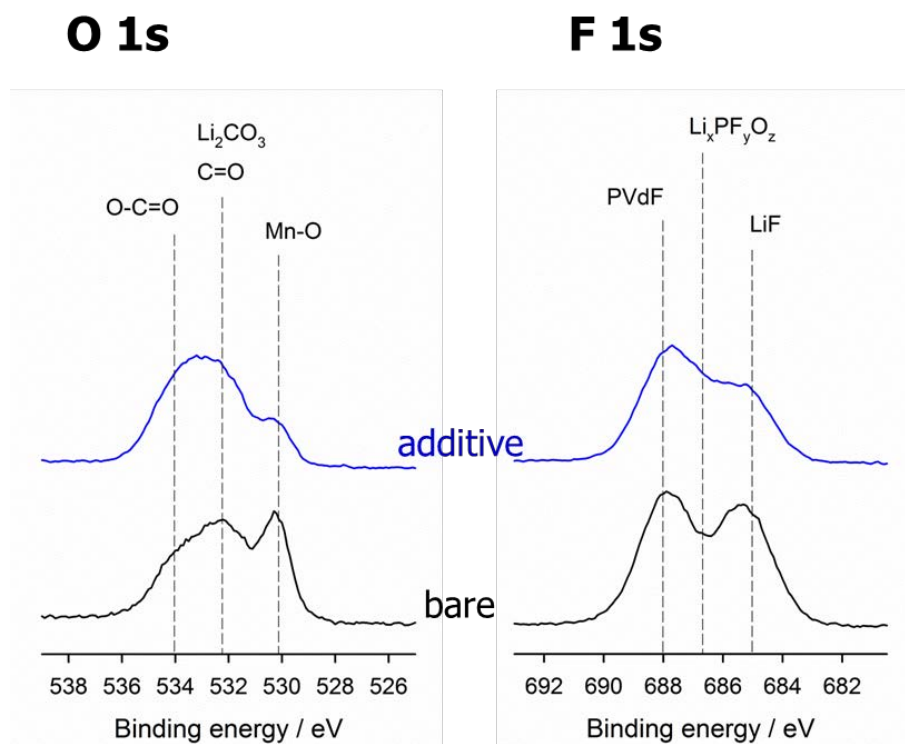


**Figure 47.** Skeletal formula of N<sub>112,102</sub>-TFSI and vinylene carbonate.

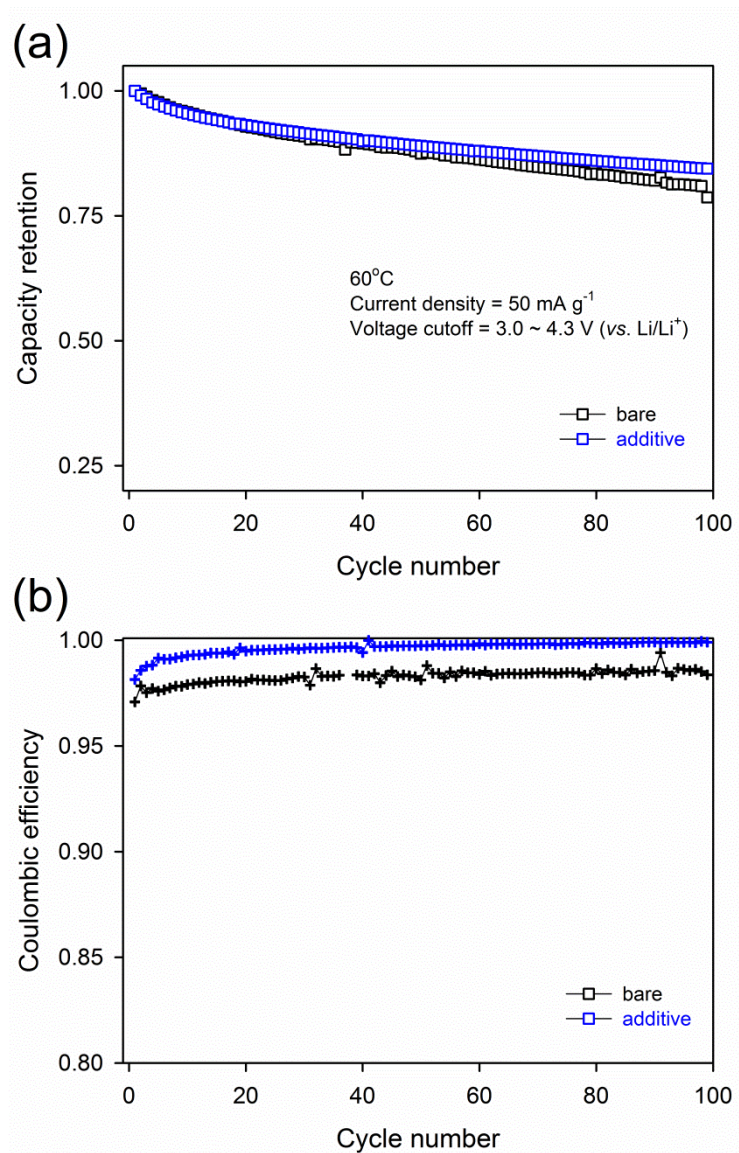


**Figure 48.** Atomic percent of C, O, F and Mn in surface films, which are derived from the XPS spectra, obtained from the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes of bare and additive samples at formation step.





**Figure 49.** The O 1s and F 1s XPS spectra obtained from the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes of bare and additive samples at formation step. Etching time = 0 s.



**Figure 50.** (a) The discharge (lithiation) capacity retention and (b) Coulombic efficiency delivered by bare and additive samples at an high temperature (60°C).

## 4. 결론

본 연구에서는 다양한 표면 분석 기기를 활용하여 상온 및 고온에서 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 생성되는 피막의 물리적, 화학적 특성을 확인하였다. 또한 이러한 표면 피막의 특성 차이가  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 규명하였다. 최종적으로 표면 피막의 특성 분석을 바탕으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 특징적인 고온 거동들에 대한 발생 메커니즘을 제시하였다.

우선 고온 보관에 따른 Mn 화합물 재전착 (re-deposition) 현상과 재전착된 Mn 화합물이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 고온, 고전압 조건에서는  $\text{LiPF}_6$  염의 분해로 인해 전해질 내부에 다량의 HF가 생성된다. 따라서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극을 고온 조건에서 오랜 기간 보관할 경우, 이러한 HF의 공격에 의해 심각한 Mn 이온 용출 현상이 발생한다. 이때 전해질에 Li foil 상대 전극을 함께 보관한 경우, 용출된 Mn 이온은 Li foil 전극 표면으로 이동하여 Mn 금속으로 환원되게 된다. 하지만 Li foil 상대 전극 없이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극만 보관한 경우에는 용출된 Mn 이온이 다시 LMO 양극 쪽으로 이동하여 Mn 산화물 형태로 입자 표면에 재전착 된다. 재전착된 Mn 산화물은 전해질 분해로 인해 생성된 HF 혹은  $\text{PF}_5$ 와 추가적으로 반응하여  $\text{MnF}_2$  화합물을 형성한다. 이때 입자의 표면 피막에 생성된  $\text{MnF}_2$ 는 피막 저항을 크게 증가시켜 전지의 큰 polarization 현상을 유도한다. 그 결과 고온 보관을 거친  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극은 과전압 증가로 인해 보관 수명의 심각한 퇴화가 발생한다. 즉,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극을 고온에서 보관했을 때 나타나는 심각한 수명 저하 현상은 이러한 일련의 Mn 화합물 재전착 메커니즘으로 인한

것임을 확인할 수 있었다.

다음으로 Al 이온 도핑으로 인한 표면 피막 조성 변화와 Al 화합물 재전착 현상이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향에 대해 알아보았다. Al 이온을 일부 도핑 한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 화학량론적 (stoichiometric)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 보다 우수한 고온 성능을 발현한다. 이 현상의 원인을 표면 피막의 특성 차이에서 찾을 수 있다. Al 이온이 도핑 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극을 고온 전해질에 보관했을 때, Mn 이온 용출과 더불어 도핑 된 Al 이온의 일부도 전해질 속으로 용출된다. 이때 용출된 Al 이온은 다시  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면으로 이동하여 Al 화합물 형태로 재전착 된다. 입자 표면에 재전착 된 Al 화합물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 으로 구성되어 있는데, 이런 Al 산화물과 Al 플루오르화물은 HF scavenging 작용을 하기 때문에 전해질 속의 HF 농도를 감소시켜준다. 따라서 Al 이온이 도핑 된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질은 HF에 의한 공격을 더 적게 받으므로 Mn 이온 용출 현상이 크게 감소한다. 그 결과 고온 보관을 진행하더라도 상대적으로 용량 손실이 심각하지 않으며, 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 제올라이트를 부착시켜 줄 경우 제올라이트 구조에 포함되어 있는 Al 산화물의 HF scavenging 효과에 의해 고온 성능이 상당히 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 충전 심도에 따른 표면 피막 조성 변화가  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 고온 성능에 미치는 영향에 대해 알아보았다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 전극의 충전 심도에 따라 고온 보관 성능이 크게 달라지는데, 상대적으로 높은 충전 심도의 전극이 낮은 충전 심도의 전극보다 우수한 고온 보관 성능을 발현한다. 이러한 현

상이 발생하는 원인을 충전 심도에 따른 피막 조성의 변화에서 찾을 수 있다. 낮은 충전 심도의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에는  $\text{LiF}$ 와 같은 무기물이 풍부한 피막이 형성되는 반면, 높은 충전 심도의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에는  $\text{C-O}$ 와  $\text{O-C=O}$  결합을 포함한 유기물이 풍부한 피막이 형성된다. 이때 낮은 충전 심도를 가진  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 표면 피막에 주로 존재하는  $\text{LiF}$ 는 전극의 저항을 크게 증가시키는 물질이다. 이로 인해 낮은 충전 심도의 전극은 큰 polarization에 의해 보관 수명의 심각한 퇴화가 발생한다. 반면에 높은 충전 심도를 가지는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자의 표면 피막에는  $\text{LiF}$ 가 적고 유기물이 풍부하기 때문에, 이러한 저항 증가 현상이 상대적으로 적게 발생한다. 또한 표면 피막의 유기물 성분은 입자의 표면을 균일하고 안정하게 덮어주기 때문에 추가적인 전해질 부반응을 막아주어 더욱 우수한 고온 보관 특성을 발현할 수 있도록 도와준다. 실제로 피막 형성제 첨가를 통해  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  입자 표면에 인위적으로 유기물이 풍부한 피막을 형성시켜 줄 경우, 고온 성능이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 높은 충전 심도의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극이 상대적으로 우수한 고온 보관 특성을 발현하는 이유는 입자 표면에 유기물이 풍부한 피막이 형성되기 때문이라는 결론을 내릴 수 있다.

## 참고문헌

- [1] L. Yang, M. Takahashi, B. Wang, *Electrochim. Acta*, **51**, 3228-3234 (2006).
- [2] H. Yamane, T. Inoue, M. Fujita, M. Sano, *J. Power Sources*, **99**, 60-65 (2001).
- [3] Y.K. Sun, C.S. Yoon, C.K. Kim, S.G. Youn, Y.S. Lee, M. Yoshio, I.H. Oh, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2519-2522 (2001).
- [4] J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991).
- [5] W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 879-884 (1996).
- [6] 이미혜, 수출화연구시리즈, **2011-01** (2011).
- [7] 이존하, 선희영, 김현수, 엄승욱, *세라미스트*, **13**, 15-28 (2010).
- [8] 김우성, 리튬이차전지용양극활물질제조기술 (2010).
- [9] 류지현, 윤성훈, 리튬이온 이차전지 기술의 이해 (2010).
- [10] R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59-67 (1994).
- [11] Y. Gao, J.R. Dahn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2487-2489 (1995).
- [12] A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2149-2156 (1995).
- [13] A. Antonini, C. Bellitto, M. Pasquali, G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2726-2732 (1998).

- [14] D. Capsoni, M. Bini, G. Chiodelli, V. Massarotti, P. Mustarelli, L. Linati, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, *Solid State Commun.*, **126**, 169-174 (2003).
- [15] L.-F. Wang, C.-C. Ou, K.A. Striebel, J.-S. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A905 (2003).
- [16] Q. Wang, J. Sun, C. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A263 (2007).
- [17] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 194-209 (1998).
- [18] T. Aoshima, K. Okahara, C. Kiyohara, K. Shizuka, *J. Power Sources*, **97–98**, 377-380 (2001).
- [19] M. Yoshio, Y. Xia, N. Kumada, S. Ma, *J. Power Sources*, **101**, 79-85 (2001).
- [20] R. Benedek, M.M. Thackeray, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**, A265-A267 (2006).
- [21] D.H. Jang, Y.J. Shin, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204-2211 (1996).
- [22] D.H. Jang, S. Oh, *Electrochim. Acta*, **43**, 1023-1029 (1998).
- [23] C. Zhan, J. Lu, A.J. Kropf, T.P. Wu, A.N. Jansen, Y.K. Sun, X.P. Qiu, K. Amine, *Nat Commun*, **4** (2013).
- [24] Y. Xia, Y. Zhou, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593-2600 (1997).
- [25] 오승모, *전기화학*, 자유아카데미 (2010).
- [26] I.H. Cho, S.S. Kim, S.C. Shin, N.S. Choi, *Electrochem. Solid State Lett.*, **13**, A168-A172 (2010).

- [27] H.-C. Wu, Z.-Z. Guo, H.-P. Wen, M.-H. Yang, *J. Power Sources*, **146**, 736-740 (2005).
- [28] L. Yunjian, L. Xinhai, G. Huajun, W. Zhixing, H. Qiyang, P. Wenjie, Y. Yong, *J. Power Sources*, **189**, 721-725 (2009).
- [29] T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, H.-K. Song, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 860-872 (2012).
- [30] A. Du Pasquier, A. Blyr, P. Courjal, D. Larcher, G. Amatucci, B. Gérard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 428-436 (1999).
- [31] Y. Matsuo, R. Kostecki, F. McLarnon, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A687 (2001).
- [32] 윤태호, *학위논문 (박사)*, 서울대학교 대학원, 서울 (2014).
- [33] Y.-C. Lu, A.N. Mansour, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.*, **21**, 4408-4424 (2009).
- [34] J. Mun, S. Kim, T. Yim, J.H. Ryu, Y.G. Kim, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A136 (2010).
- [35] G. Cherkashinin, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, S. Jacke, L. Dimesso, W. Jaegermann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12321-12331 (2012).
- [36] F.T. Quinlan, K. Sano, T. Willey, R. Vidu, K. Tasaki, P. Stroeve, *Chem. Mater.*, **13**, 4207-4212 (2001).
- [37] O.K. Park, Y. Cho, S. Lee, H.-C. Yoo, H.-K. Song, J. Cho, *Energ Environ Sci*, **4**, 1621 (2011).
- [38] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*,



**144**, 205-213 (1997).

[39] J.H. Lee, J.K. Hong, D.H. Jang, Y.K. Sun, S.M. Oh, *J. Power Sources*, **89**, 7-14 (2000).

[40] H.J. Choi, K.M. Lee, J.G. Lee, *J. Power Sources*, **103**, 154-159 (2001).

[41] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, N. Muniyandi *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A759-A764 (2003).

[42] Y. Zhang, L.Z. Ouyang, C.Y. Chung, M. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **480**, 981-986 (2009).

[43] A. Yuan, L. Tian, W. Xu, Y. Wang, *J. Power Sources*, **195**, 5032-5038 (2010).

[44] K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *Electrochim. Acta*, **50**, 397-403 (2004).

[45] E. Levi, M.D. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, R. Oesten, U. Heider, L. Heider, *Solid State Ionics*, **126**, 109-119 (1999).

[46] P. Strobel, C. Darie, F. Thiery, M. Bacia, O. Proux, A. Ibarra Palos, J. Soupart, *Solid State Ionics*, **177**, 523-533 (2006).

[47] Y. Terada, Y. Nishiwaki, I. Nakai, F. Nishikawa, *J. Power Sources*, **97-98**, 420-422 (2001).

[48] Kazunori Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, WILEY-VCH (2009).

[49] C.M. Julien, M. Massot, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 3151 (2003).

[50] C.M. Julien, M. Massot, *Materials Science and Engineering: B*, **100**, 69-78 (2003).

[51] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinson, *Spectrochim. Acta, Part A*, **60**, 689-700

(2004).

[52] K. Xu, A. von Cresce, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9849-9864 (2011).

[53] L. Castro, R. Dedryvère, J.B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A357 (2012).

[54] X. Yu, H. Hantsche, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **346**, 233-236 (1993).

[55] T. Yoon, D. Kim, K.H. Park, H. Park, S. Jurng, J. Jang, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A519-A523 (2014).

[56] S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1088-A1099 (2007).

[57] A.T. Appapillai, A.N. Mansour, J. Cho, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.*, **19**, 5748-5757 (2007).

[58] O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz, W.E.S. Unger, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **358**, 175-179 (1997).

[59] Y.Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X.Q. Yang, X. Sun, Z.F. Ma, J. McBreen, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A723-A729 (2001).

[60] B. Deng, H. Nakamura, Q. Zhang, M. Yoshio, Y. Xia, *Electrochim. Acta*, **49**, 1823-1830 (2004).

[61] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1322-1331 (2000).

[62] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *J. Power Sources*, **165**, 491-499 (2007).

- [63] L. Yang, B.L. Lucht, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A229 (2009).
- [64] W. Qi-Hui, A. Thissen, W. Jaegermann, *Chin. Phys. Lett.*, **23**, 2202 (2006).
- [65] J. Song, B.L. Hong, J. Zheng, P. Lin, M.S. Zheng, Q.H. Wu, Q.F. Dong, S.G. Sun, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, **98**, 455-460 (2010).
- [66] H. Park, T. Yoon, J. Mun, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1539-A1543 (2013).
- [67] R. Rojas, K. Petrov, G. Avdeev, J.M. Amarilla, L. Pascual, J.M. Rojo, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **90**, 67-72 (2007).
- [68] Y. Xia, H. Wang, Q. Zhang, H. Nakamura, H. Noguchi, M. Yoshio, *J. Power Sources*, **166**, 485-491 (2007).
- [69] P. Singh, A. Sil, M. Nath, S. Ray, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A259 (2010).
- [70] A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, K. Sekai, *J. Power Sources*, **81–82**, 73-78 (1999).
- [71] C.Y. Ouyang, S.Q. Shi, M.S. Lei, *J. Alloys Compd.*, **474**, 370-374 (2009).
- [72] D. Capsoni, M. Bini, G. Chiodelli, V. Massarotti, C.B. Azzoni, M. Cristina Mozzati, A. Comin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2162-2166 (2001).
- [73] D. Capsoni, M. Bini, G. Chiodelli, V. Massarotti, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, *Solid State Commun.*, **125**, 179-183 (2003).
- [74] M. Takahashi, T. Yoshida, A. Ichikawa, K. Kitoh, H. Katsukawa, Q. Zhang, M. Yoshio, *Electrochim. Acta*, **51**, 5508-5514 (2006).
- [75] Q. Tong, Y. Yang, J. Shi, J. Yan, L. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A656 (2007).

- [76] R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, S. Gopukumar, C.W. Dunnill, D.H. Gregory, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2082-2090 (2008).
- [77] L. Xiao, Y. Zhao, Y. Yang, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Electrochim. Acta*, **54**, 545-550 (2008).
- [78] X.Q. Yang, X. Sun, S.J. Lee, J. McBreen, S. Mukerjee, M.L. Daroux, X.K. Xing, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 157-160 (1999).
- [79] Y. Gao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100-114 (1996).
- [80] M. Yoshio, H. Noguchi, H. Wang, X. Wang, *J. Power Sources*, **154**, 273-275 (2006).
- [81] D. Kim, S. Park, O.B. Chae, J.H. Ryu, Y.U. Kim, R.Z. Yin, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A193-A197 (2012).
- [82] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *Electrochim. Acta*, **47**, 2787-2793 (2002).
- [83] E. Cho, J. Mun, O.B. Chae, O.M. Kwon, H.-T. Kim, J.H. Ryu, Y.G. Kim, S.M. Oh, *Electrochem. Commun.*, **22**, 1-3 (2012).
- [84] H.-C. Wang, C.-H. Lu, *J. Power Sources*, **119-121**, 738-742 (2003).
- [85] D.-J. Lee, K.-S. Lee, S.-T. Myung, H. Yashiro, Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, **196**, 1353-1357 (2011).
- [86] H. Liu, D. Tang, *Russ. J. Electrochem.*, **45**, 762-764 (2009).
- [87] Z. Yang, W. Yang, D.G. Evans, Y. Zhao, X. Wei, *J. Power Sources*, **189**, 1147-1153 (2009).

- [88] W.K. Kim, D.W. Han, W.H. Ryu, S.J. Lim, H.S. Kwon, *Electrochim. Acta*, **71**, 17-21 (2012).
- [89] S.-T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y.-K. Sun, H. Yashiro, N. Kumagai, *Chem. Mater.*, **17**, 3695-3704 (2005).
- [90] 전학제, *촉매개론*, 한림원 (1992).
- [91] H. Yamane, M. Saitoh, M. Sano, M. Fujita, M. Sakata, M. Takada, E. Nishibori, N. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1514 (2002).
- [92] K. Takahashi, M. Saitoh, N. Asakura, T. Hibino, M. Sano, M. Fujita, K. Kifune, *J. Power Sources*, **136**, 115-121 (2004).
- [93] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacin, *Adv. Mater.*, **22**, E170-E192 (2010).
- [94] T. ERIKSSON, *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, 651 (2001).
- [95] S.K. Martha, E. Markevich, V. Burgel, G. Salitra, E. Zinigrad, B. Markovsky, H. Sclar, Z. Pramovich, O. Heik, D. Aurbach, I. Exnar, H. Buqa, T. Drezen, G. Semrau, M. Schmidt, D. Kovacheva, N. Saliyski, *J. Power Sources*, **189**, 288-296 (2009).
- [96] J.-Y. Eom, I.-H. Jung, J.-H. Lee, *J. Power Sources*, **196**, 9810-9814 (2011).
- [97] S.-Y. Bae, W.-K. Shin, D.-W. Kim, *Electrochim. Acta*, **125**, 497-502 (2014).
- [98] A.I. Bhatt, A.S. Best, J. Huang, A.F. Hollenkamp, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A66-A74 (2010).
- [99] T.E. Sutto, T.T. Duncan, *Electrochim. Acta*, **76**, 179-184 (2012).

- [100] L. El Ouatani, R. Dedryvere, C. Siret, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A468-A477 (2009).
- [101] K. Abe, Y. Ushigoe, H. Yoshitake, M. Yoshio, *J. Power Sources*, **153**, 328-335 (2006).

# Abstract

The effect of compositional changes in surface films on the positive electrode performances of spinel-structured lithium manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

**Daesoo Kim**

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Recently, lithium-ion secondary battery is positioned as a power sources for portable electronic devices such as mobile phone, notebook computer and power tools. The application range is being expanded gradually to plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs) and electric vehicles (EVs). The spinel-structured lithium manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) is the promising positive electrode materials for the power source of these new vehicles due to the advantages of low cost, non-toxicity and high power characteristic. Unfortunately, the intrinsic shortcomings of the poor cycle and storage performance at high temperature are still obstacles for the actual application. The dissolution of manganese ion into electrolyte, local structural instability, increase of cell resistance by electrochemical oxidation of electrolyte, and the Jahn-Teller distortion have been proposed for the reasons of capacity fading at high temperature,

but the exact failure mechanism has not been completely clarified. In this work, the effects of compositional changes in surface film on the electrochemical performances of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  are studied. This approach offers some new perspectives to understanding the failure mechanism of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at high temperature.

At first, re-deposition of manganese compounds on the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode surface and its impacts on the electrochemical performances at high temperature are studied by storage experiments. During the storage with Li foil, the dissolved Mn ion was plated on the Li foil surface. When stored without Li foil, in contrast, the dissolved Mn ion are re-deposited on the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  positive electrode surface to form the manganese oxide. This re-deposited manganese oxide reacts with the electrolyte to form  $\text{MnF}_2$  film on electrode surface. The  $\text{MnF}_2$  film on the positive electrode surface is highly resistive to lead a cell polarization. Because of this  $\text{MnF}_2$  formation, the cell fabricated with the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  positive electrode stored without Li foil shows serious capacity fading after storage at high temperature.

Secondly, the effects of doped aluminum ion to the composition changes in surface film of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  are studied by a comparative study between the un-doped and Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Upon storage at the high temperature, the doped Al ion dissolves into electrolyte and re-deposits on the surface of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode. The X-ray photoelectron spectroscopy study indicates that re-deposited Al compounds in the surface film are composed of aluminum oxide and fluoride such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$  species, which are known as scavenger for HF in electrolyte. The Mn ion dissolution from Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is greatly suppressed by the scavenging mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$  species. Due to the specific surface film generated by doped Al ions, Al-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  exhibits improved storage performance at high temperature.



Lastly, the influences of SOC (state of charge) on the chemical composition of the surface film and its impacts on the electrochemical performances at high temperature are investigated by using the X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The high SOC  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode exhibits better storage performance at high temperature than low SOC samples. This characteristic phenomenon is explained as follows. During the high temperature storage, LiF abundant surface film is generated on the low SOC  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode. On the surface of high SOC  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode, in contrast, LiF deficient and organic abundant surface film is generated. It is confirmed that LiF film is highly resistive for the electron and ion conduction to lead a cell polarization. Because of this, low SOC  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode shows serious capacity fading after storage. On the other hand, organic abundant surface film on high SOC  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode exhibits low resistance and completely covers the electrode surface to improve storage performance.

---

**Keyword:** Lithium-ion secondary batteries, spinel-structured lithium manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), failure mechanism, surface film, re-deposition, Al ion doping, state of charge (SOC), XPS

**Student number:** 2009-20979